

**Der Mechanismus der Bildung und der Reduktion
von Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns**

Walter Leetsch

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555620_0037

Der Mechanismus der Bildung und der Reduktion
von Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München



vorgelegt
von
Walter Leetsch
aus
Pewsum/Ostfriesland

1961



Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K. Schriever
Prof. Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1961

Dem Andenken meiner Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Karl Schriever in der Zeit von März 1958 bis Februar 1961 angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer schulde ich aufrichtigen Dank für sein mir stets gezeigtes Vertrauen und die hilfreiche Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Untersuchung durch seine wissenschaftliche Führung hat angedeihen lassen.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Dr. Eugen Bamann für sein wohlwollendes Interesse und die mir in reichlichem Masse zuteil gewordene Hilfe.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, auch meinen anderen akademischen Lehrern für die Förderung meiner wissenschaftlichen Studien herzlich zu danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
Kapitel A	
Bildung und Reduktion der Dodekamolybdänsäure	2
Kapitel B	
Entstehung von Dodekamolybdato-phosphorsäure und -arsensäure sowie deren Reduktionsprodukten	9
Kapitel C	
Der Einfluss verschiedener Faktoren	15
I. Molybdatkonzentration	15
II. Reaktionszeit	20
III. Konzentration der Heteropolysäurebildner (Phosphorsäure und Arsensäure)	25
Kapitel D	
Die Bestimmung von Phosphorsäure und Arsensäure als Hetero- polyverbindungen in der Sicht der neugewonnenen Erkenntnisse . . .	27
Kapitel E	
Durchführung der Versuche und Belegmaterial	30
Zusammenfassung	47
Literaturverzeichnis	51

Einführung

Die Chemie der Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns ist bis in die neueste Zeit hinein Gegenstand zahlreicher und teils umfangreicher Untersuchungen gewesen (3, 11, 12, 13, 16). Die Ansatzpunkte für die Forschungen kamen aus verschiedenen Richtungen: In der analytischen Praxis der quantitativen Bestimmungen von Phosphorsäure und Arsensäure entstanden eine Fülle von Arbeiten, die sich überwiegend mit der Reduktion von Heteropolysäuren beschäftigten, meist ohne dabei den von G. JANDER und Mitarbeitern (7, 8, 9) erarbeiteten Grundlagen der Iso- und Heteropolysäurebildung genügend Beachtung zu schenken. Andere Forscher befassten sich hauptsächlich mit der interessanten Struktur der Polysäuren (6). Trotz allem fehlt aber bislang eine befriedigend klare Erkenntnis über den Mechanismus der Bildung und der Reduktion der Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns und dessen Auswirkungen auf die praktische Bestimmung von Phosphorsäure und Arsensäure als Heteropolyverbindungen.

Die Vorgänge, die zur Polysäurebildung führen, sind komplizierter Natur. Nur durch Heranziehung mehrerer Untersuchungsverfahren und durch Vergleich ihrer Ergebnisse lässt sich Einblick in den Bildungsmechanismus gewinnen. Wir haben potentiometrische und konduktometrische Titrationsen, vor allem aber spektralphotometrische Messungen durchgeführt, von denen die letzteren durch eine besondere Auswertungsweise zu eindeutigen Erkenntnissen führen. Jedoch erst die Untersuchungen über die Reduktion der Polysäuren unter milden Bedingungen und die Analysen isolierter Reaktionsprodukte erlauben es, klares Verständnis über den Bildungsmechanismus der Polysäuren und ihrer Reduktionsprodukte zu bekommen.

Kapitel A

Bildung und Reduktion der Dodekamolybdänsäure

Unsere heutigen Vorstellungen über die Vorgänge, die in wässrigen Molybdatlösungen bei der Zugabe von Säure ablaufen, begründen sich vor allem auf die umfassenden Untersuchungen von G. JANDER und Mitarbeitern (7, 8, 9). Die Autoren haben durch Diffusions- und Dialysmessungen festgestellt, dass durch die Wirkung von Wasserstoff-Ionen die in säurefreien wässrigen Lösungen vorliegenden monomeren Molybdat-Anionen zur Hexamolybdänsäure aggregieren. Die von ihnen angenommene weitere Umwandlung der Hexamolybdänsäure zur Dodekamolybdänsäure in stärker sauren Lösungen ist nach den Angaben von H. J. EMELÉUS u. J. S. ANDERSON (5) strittig.

Wir können nunmehr zeigen, dass sich an die Entstehung der Hexamolybdänsäure in wässrigen Lösungen unmittelbar die Bildung der Dodekamolybdänsäure anschliesst, und dass bei einem Optimum der Wasserstoff-Ionenkonzentration - entsprechend einem pH-Wert von etwa 1 - beträchtliche Mengen an Dodekamolybdänsäure in den Lösungen enthalten sind.

Der Vorgang der Aggregation in Molybdatlösungen lässt sich mit grosser Klarheit vor allem durch die Messung der Lichtabsorption verfolgen (8). Durch Zugabe von Säure^{x)} verschieben sich die Absorptionsspektren von Molybdatlösungen in den Bereich grösserer Wellenlängen (Abb. 1). Diese Erscheinung ist durch die in den Lösungen stattfindende Molekülvergrösserung bedingt. Die erhaltenen Absorptionskurven zeigen einen annähernd gleichen Verlauf und sind lediglich parallel verschoben.

x) Wenn auch die Natur der verwendeten Säure von Einfluss ist, so verlaufen doch die Aggregierungsvorgänge im wesentlichen bei allen anorganischen Säuren ähnlich.- Wir haben unsere Untersuchungen unter Verwendung von Schwefelsäure durchgeführt.

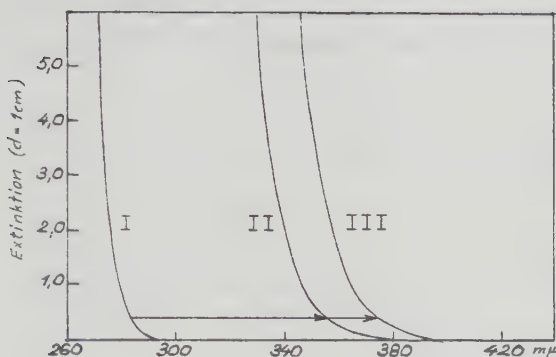


Abbildung 1

Spektrum einer 2proz. Natriummolybdatlösung
vor (Kurve I) und nach (Kurve II + III)
Zugabe von 5-n Schwefelsäure

- I ; 0,0 ml in 50 ml Ansatz (pH = 6,7)
- II ; 1,3 ml in 50 ml Ansatz (pH = 2,8)
- III ; 4,0 ml in 50 ml Ansatz (pH = 1,1)

Das Ausmass - Kurvenabstand bei einem Extinktionswert ($E = 0.4$); s. Abb. 1 - der Parallelverschiebungen steht in direktem Zusammenhang mit den Veränderungen der Molekülgrössen in den Lösungen^{x)}. Wählt man eine besondere Auswertungsart der spektralphotometrischen Messungen, bei der dieses Ausmass in Beziehung zum pH-Wert der Lösungen gesetzt wird, so erkennt man die stufenweise Änderung der Molekülgrössen besonders deutlich (Abb. 2).

Enthalten die Lösungen nur monomere Molybdat-Anionen, so bleibt ihr Absorptionsspektrum konstant (Abb. 1, Kurve I bzw. Abb. 2, bei pH-Werten >6.5). In dem Masse, wie in den Lösungen grössere Moleküle entstehen, verschieben sich die Absorptionsspektren in den Bereich grösserer Wellenlängen (Abb. 1, Kurven II + III). Dieser Vorgang erfolgt sprunghaft zwischen pH = 6.5 und pH = 5.5 (Abb. 2).

^{x)} Parallelverschiebungen werden auch durch Veränderungen der Molybdatkonzentration bewirkt, doch kann diese Tatsache bei Arbeiten mit einer Molybdatkonzentration unberücksichtigt bleiben. Vgl. Kapitel E, S. 36, Abb. 28.

G. JANDER u. Mitarbeiter (9) haben durch ihre Untersuchungen bewiesen, dass zwischen $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 5$ die Hexamolybdänsäure gebildet wird. Diese Tatsache wird durch unser Untersuchungsverfahren eindeutig erfasst und bestätigt.

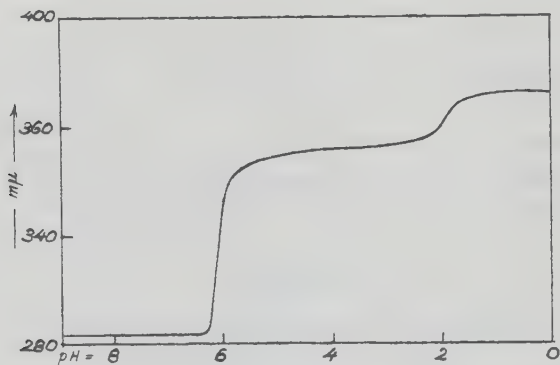


Abbildung 2

Ausmass der Verschiebung der Absorptionsspektren
2proz. Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert
($E = 0.4$).

Mit fallendem pH-Wert zeigt sich eine weitere Molekülvergrösserung an durch eine - wenn auch zunächst nur geringfügig - zunehmende Verschiebung der Absorptionsspektren in den Bereich grösserer Wellenlängen (Abb. 2); Je zwei Hexamolybdänsäureteilchen lagern sich zur Dodekamolybdänsäure zusammen. Das Optimum der Bildung liegt bei einem pH-Wert von 1. Diese zwölfmal aggregierte Säure lässt sich - im Gegensatz zur Hexasäure - durch Ausschüttelung isolieren.

Versetzt man Molybdatlösungen verschiedener pH-Werte mit einem milden Reduktionsmittel^{x)}, so zeigt sich, dass - beginnend bei $\text{pH} =$ etwa 5 - Molybdänblau erhalten wird, und dass dessen Bildungsmaximum bei einem pH-Wert

^{x)} Wir verwenden eine hydrogensulfithaltige Lösung von 2-Hydroxy-1-aminonaphthalin-sulfonsäure-(4) nach K. SCHRLEVER, E. BAMANN u. R. TOUSSAINT (15).

von etwa 0,9 liegt (Abb. 3)^{x)}. Der Beginn der Blaufärbung findet sich bei dem pH-Wert, bei dem sich bei den spektralphotometrischen Messungen der Abschluss der Hexamolybdänsäurebildung zeigt (Abb. 2 bei pH 5 - 5,5). In dem Masse, wie dort mit fallendem pH-Wert eine Zunahme der Verschiebungen der Absorptionsspektren erfolgt - nämlich zunächst nur sehr geringfügig, ab pH = 2 immer stärker - nimmt die Menge an Molybdänblau zu.

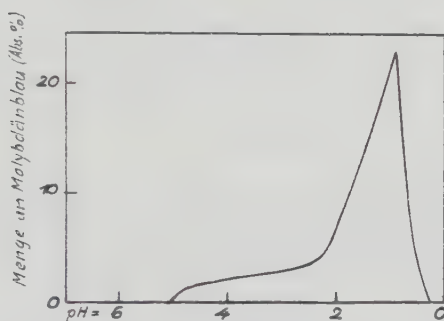


Abbildung 3

Die Entstehung von Molybdänblau in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der mit fallendem pH-Wert zunehmend erfolgenden Bildung von Dodekamolybdänsäure geht die Entstehung von Molybdänblau parallel; Allein die Dodekamolybdänsäure ist zu Molybdänblau reduzierbar. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Molybdatlösungen bestätigen den auf Grund der spektralphotometrischen Messungen erhobenen Befund, dass unmittelbar an den Abschluss der Hexamolybdänsäurebildung die Entstehung der Dodekamolybdänsäure anschliesst.

Der in zwei Stufen verlaufende Aggregatisierungsprozess wird weiterhin durch die Ergebnisse der Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom Säuregehalt bestätigt (Abb. 4):

^{x)} Die Lage des Bildungsmaximums und des Beginns der Molybdänblaubildung ist in geringem Masse von der Molybdatkonzentration und von der Reduktionszeit abhängig.

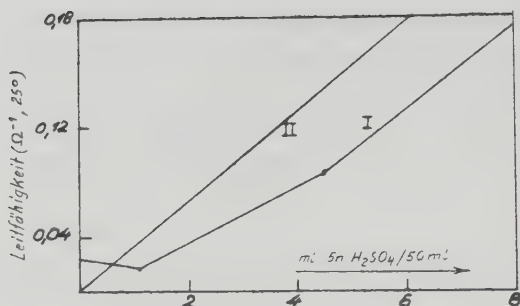


Abbildung 4

Leitfähigkeit 2proz. Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom Schwefelsäuregehalt (Kurve I); zum Vergleich: Leitfähigkeit molybdatfreier Versuchsansätze entsprechender Schwefelsäurekonzentration (Kurve II)

Die Verminderung der Teilchenzahl durch Aggregatisierung von monomeren Molybdat-Anionen zu Hexamolybdat-Anionen führt - trotz Zugabe von Schwefelsäure - zunächst zur Abnahme der Leitfähigkeiten (erster Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve = Ende der Hexamolybdänsäurebildung). Die unmittelbar anschließende Aggregatisierung von zwei Hexamolybdänsäureteilchen zur Dodekamolybdänsäure verzögert den Anstieg der Leitfähigkeiten solange, bis ihre Entstehung beendet ist (zweiter Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve = Ende der Dodekamolybdänsäurebildung).

Durch vergleichende Betrachtung der angeführten Ergebnisse lassen sich die beim Ansäuern von Molybdatlösungen erfolgenden Vorgänge in drei Abschnitte A, B und C gliedern; die für sich allein schon auf diese hinweisenden Einzelergebnisse der verschiedenen Untersuchungsverfahren bestätigen sich gegenseitig durch das Zusammenfallen der Prüfungskriterien an markanten Punkten, wodurch sich der Mechanismus der Bildung von Polymolybdänsäuren klar erkennen lässt:

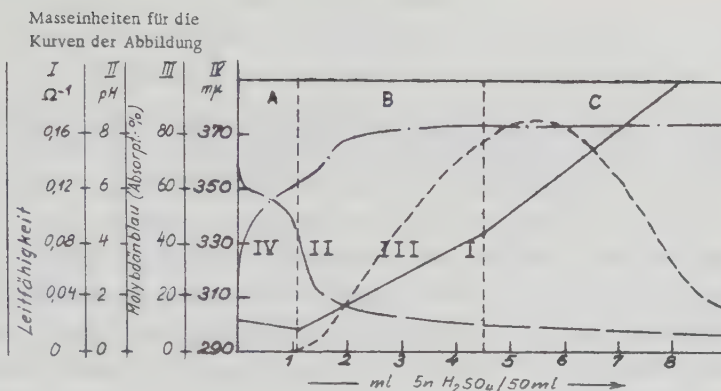


Abbildung 5

Abhängigkeit der Leitfähigkeit (Kurve I), des pH-Wertes (Kurve II), der nach Reduktion erhaltenen Menge an Molybdänblau (Kurve III) sowie der - durch Messung der Lichtabsorption erfassten - Teilchengröße (Kurve IV) in einer 2proz. Molybdatlösung von der Menge an zugegebener Schwefelsäure

Der Bereich der Hexamolybdänsäurebildung (Abschnitt A) wird abgeschlossen durch:

1. Erster Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve (I)
2. Wendepunkt der pH-Kurve (II)
3. Beginn der Bildung von Molybdänblau
4. Wendepunkt der durch Messung der Lichtabsorption erfassten Teilchengröße (IV).

Unmittelbar anschliessend setzt die Entstehung der Dodekamolybdänsäure ein (Abschnitt B), gekennzeichnet vor allem durch:

1. Erreichung maximaler Teilchengröße;
Kriterium: Lichtabsorption (IV)
2. Anstieg der Menge an Molybdänblau (III), entsprechend der zunehmenden Menge an Dodekamolybdänsäure
3. Verzögerter Anstieg der Leitfähigkeitskurve (I) durch Verbrauch weiterer Wasserstoff-Ionen und durch Verminderung der Teilchenzahl durch Aggregatisierung.

Im Abschnitt C ist die Dodekamolybdänsäurebildung beendet; die geringfügige Verschiebung des Maximums der Molybdänblaubildung gegenüber dem zweiten Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve (= Abschluss der Dodekamolybdänsäurebildung) sowie der Abfall der Molybdänblauwerte in stärker sauren Lösungen trotz des Vorliegens der Hauptmenge an Dodekamolybdänsäure, finden ihre Erklärung in der Abhängigkeit der Existenz des Molybdänblaus von der Acidität. Das Vorliegen des grössten Teils der Dodekamolybdänsäure auch in sehr stark sauren Lösungen wird durch Ausschüttelung belegt (S. 43 , Tabelle 4), wodurch bewiesen ist, dass die durch Messung der Lichtabsorption erhaltenen Befunde als Kriterium der Teilchengrösse gelten (vgl. auch S. 39 und 40). Durch Verlängerung der Reduktionszeiten wird auch in stark saurem Milieu Molybdänblau gewonnen.

Kapitel B

Entstehung von Dodekamolybdat-phosphorsäure und -arsensäure sowie deren Reduktionsprodukten

Der Bildungsmechanismus der Heteropolysäuren verläuft analog der - im vorangehenden Kapitel beschriebenen - Isopolysäurebildung, wobei die entstehenden Mengen an 12fach aggregierter Säure von Natur und Konzentration der zugegebenen Heteropolysäurebildner beeinflusst werden. Wir können im gesamten Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis weit unter $\text{pH} = 0$ in Lösungen die einzelnen Dodekasäuren nachweisen. Die von H. J. EMELEÚS u. J. S. ANDERSON (5) geäußerten Zweifel an der Existenz der Dodekasäuren in Lösungen werden damit beseitigt. Im Vergleich zu den Anschauungen von G. JANDER u. Mitarbeitern (9), die z. B. die Dodekamolybdat-phosphorsäure nur zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 0.2$ nachweisen konnten, muss aber - wie oben angeführt - der Entstehungsbereich der Heteropolysäuren erheblich breiter angenommen werden.

Die Umwandlung monomerer Molybdat-Anionen zur Hexamolybdänsäure wird durch die Anwesenheit von Phosphat bzw. von Arsenat nicht beeinflusst. Ist die Bildung der Hexamolybdänsäure abgeschlossen, so schliesst sich - genau so wie im Falle der Isopolysäurebildung - unmittelbar die Entstehung der Dodekasäure an, doch wird deren Menge durch anwesende Heteropolysäurebildner erheblich vergrößert. Für die von K. F. JAHR (6) angenommene intermediäre Bildung von Hexamolybdat-phosphorsäure finden wir keine Anzeichen^{x)}. Die Reduktion von angesäuerten Molybdatlösungen, die Heteropolysäurebildner enthalten, führt in allen Fällen nur zu solchen Reduktionsprodukten, denen 12fach aggregierte Säuren zu Grunde liegen.

Die zur Entstehung der Heteropolysäuren führenden Vorgänge können, genau wie diejenigen der Isopolysäurebildung, spektralphotometrisch sichtbar gemacht werden. Das Absorptionsspektrum säurefreier Molybdatlösungen (Abb. 1,

x) Der Autor hat die Existenz einer 1-Phosphor-6-Molybdänsäure auf Grund der Kristallstruktur der Heteropolysäuren vermutet, obwohl eine solche Säure in keinem Salz bekannt ist.

Kurve I, S. 3) wird durch die Anwesenheit von Phosphat oder Arsenat in den Lösungen nicht verändert^{x)}. Bei der Zugabe von Säure verschieben sich die Absorptionsspektren gleichfalls in den Bereich grösserer Wellenlängen (siehe Abb. 23 + 24, Kapitel E, S. 34). Das Ausmass (vgl. S. 3) der Parallelverschiebungen steht auch bei Anwesenheit von Heteropolysäurebildnern in direktem Zusammenhang mit den Veränderungen der Molekülgrössen in den Lösungen. Zusätzlich jedoch wird es durch die Art und die Menge anwesender Heteropolysäurebildner beeinflusst, so dass durch dieses Kriterium die Molekülvergrösserungen und der Einbau der Zentralatome erfasst werden (Abb. 6):

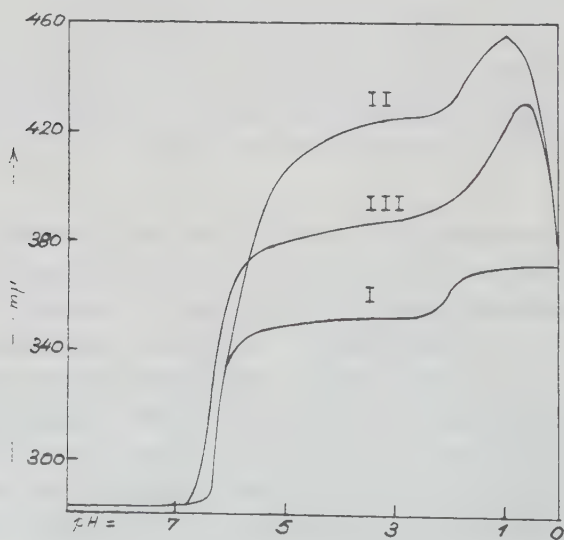


Abbildung 6

Ausmass der Verschiebung der Absorptionsspektren 2proz. Molybdatlösungen ohne (Kurve I) und mit 5000 γ P (Kurve II) bzw. mit 50 000 γ As (Kurve III) in Abhängigkeit vom pH-Wert

^{x)} Das gilt, solange die Lösungen alkalisch bleiben.

Der in zwei Stufen verlaufende Aggregatisierungsprozess vollzieht sich bei Anwesenheit von Phosphorsäure oder Arsensäure auf die gleiche Weise und in den gleichen pH-Bereichen wie bei deren Abwesenheit. In alkalischen Lösungen liegen in allen Fällen nur monomere Molybdat-Anionen vor (Abb. 6, bei pH-Werten > 7). Im Bereich um $\text{pH} = 6$ erfolgt stets die Aggregatisierung zur Hexamolybdänsäure. Die unmittelbar anschliessende Entstehung der 12fach aggregierten Säuren wird durch anwesende Phosphorsäure sehr stark (Abb. 6, Kurve II), durch anwesende Arsensäure weniger stark begünstigt ^{x)} (Abb. 6, Kurve III).

Bei der Auswertung der spektralphotometrischen Befunde ist zu beachten, dass der Einbau der Zentralatome in die Dodekamolybdänsäure mit einer Farbvertiefung verbunden ist (Dodekamolybdato-phosphorsäure bzw. -arsensäure sind stark gelbgefärbt), die sich in einer zusätzlichen Verschiebung der Absorptionsspektren in den Bereich grösserer Wellenlängen bemerkbar macht. Im pH-Bereich unter 1 erfolgt offenbar unter Austritt des Heteropolysäurebildners eine Umwandlung der Heteropolysäure zur Dodekamolybdänsäure; entsprechend ist eine Rückverschiebung der Absorptionsspektren in den Bereich kleinerer Wellenlängen zu beobachten und zwar solange, bis das Absorptionsniveau der Dodekamolybdänsäure erreicht ist (Abb. 6, Kurven II + III im pH-Bereich zwischen 1 bis 0). Parallel damit verringert sich die Gelbfärbung der Lösungen.

Der Einfluss der Heteropolysäurebildner wirkt sich im gesamten Existenzbereich 12fach aggregierter Säuren durch Vergrösserung der entstehenden Mengen an Dodekasäuren aus. Dies lässt sich durch Isolierung und Analyse der Säuren beweisen:

Wie schon E. DRECHSEL (4) beschrieben hat, bilden die hochmolekularen Polysäuren mit Äther ölige Anlagerungsverbindungen, die man zur Isolierung verwenden kann. Neuerdings (17) sind eine ganze Reihe anderer Lösungsmittel geprüft worden, doch hat nach unseren Untersuchungen nur das - von uns für diese Zwecke erstmals verwendete - Äthylmethylketon im gesamten Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis unter $\text{pH} = 0$ ausreichendes Extraktionsvermögen. Alle anderen Lösungsmittel - wie z. B. Äther - extrahieren nur aus stark saurer Lösung.

Mit Äthylmethylketon lassen sich im gesamten genannten pH-Bereich gelbgefärbte Heteropolysäuren ausschütteln, bei denen das Verhältnis Zentralatom : Molybdän = 1 : 12 ist. Die Menge der isolierbaren Säuren ist dabei im schwach

^{x)} Näheres über den Einfluss der Heteropolysäurebildner siehe Kapitel C, Seite 25

sauren Bereich gering, im pH-Bereich um 1 am grössten und nimmt in noch stärker sauren Lösungen wieder geringfügig ab. Die ausschüttelbaren Mengen steigen in der Reihenfolge Dodekamolybdänsäure, Dodekamolybdat-arsensäure, Dodekamolybdat-phosphorsäure an.

Diese Befunde stehen nur teilweise in Übereinstimmung mit den spektralphotometrischen Ergebnissen, bei denen sich im Falle der Heteropolysäuren - beginnend bei etwa $\text{pH} = 1$ - eine Verringerung der Gelbfärbung (entsprechend einem Austritt des Heteropolysäurebildners) zeigt, so dass eine parallel gehende Verminderung der ausschüttelbaren Mengen zu erwarten wäre. In Wirklichkeit findet man jedoch auch in stark sauren Lösungen noch grosse Mengen. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, dass die Entstehung der Heteropolysäuren in einer Gleichgewichtsreaktion verläuft, und dass das Gleichgewicht in stärker sauren Lösungen mehr auf der Seite der Dodekamolybdänsäure liegt, wobei die Entstehungsmöglichkeit der Heteropolysäure erhalten bleibt. Wird durch Ausschüttelung der geringe vorliegende Teil der Dodekamolybdat-phosphorsäure bzw. -arsensäure entfernt, so erfolgt sofort so lange eine - der Acidität entsprechende - Nachbildung, bis die Gleichgewichtslage wieder hergestellt ist. Bei genügend häufiger Extraktion erhält man auf diese Weise die Hauptmenge der Dodekamolybdat-phosphorsäure bzw. -arsensäure.

Bei der Reduktion von Molybdatlösungen, die Heteropolysäurebildner enthalten, werden - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Reduktion reiner Molybdatlösungen - beginnend ab $\text{pH} = 5$ blaue Reduktionsprodukte erhalten, deren Bildungsmaximum gleichfalls bei einem pH-Wert von etwa 0.9 liegt. Die entstehenden Mengen sind im Vergleich zu den bei der Reduktion der Isopolysäure gebildeten Molybdänblaumengen erheblich vergrössert (Abb. 7):

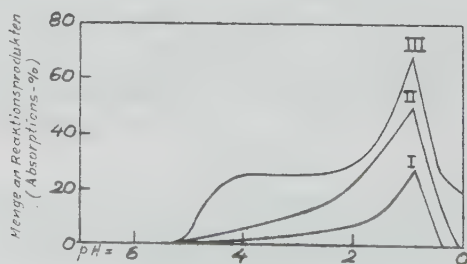


Abbildung 7

Entstehung blauer Reduktionsprodukte in reinen (Kurve I),
arsensäurehaltigen (Kurve II) und phosphorsäurehaltigen (Kurve III)
Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Befunde der Reduktionsuntersuchungen bestätigen und ergänzen die durch spektralphotometrische Untersuchungen und durch Analyse isolierter Reaktionsprodukte gewonnenen Erkenntnisse über die Bildung der Polysäuren: Die Entstehung blauer Reduktionsprodukte geht der Bildung 12fach aggregierter Säuren parallel. Deshalb wächst die Menge entstehender Reduktionsprodukte gleichfalls in der Reihenfolge Dodekamolybdänsäure, Dodekamolybdatarsensäure und Dodekamolybdatophosphorsäure an.

Die Reduktion der Dodekamolybdatophosphorsäure führt nach kurzer Reduktionszeit zum Phosphormolybdänblau I, nach langer Reduktionszeit zum Phosphormolybdänblau II; beide Verbindungen sind durch charakteristische Absorptionsspektren gekennzeichnet (1) (Abb. 8):

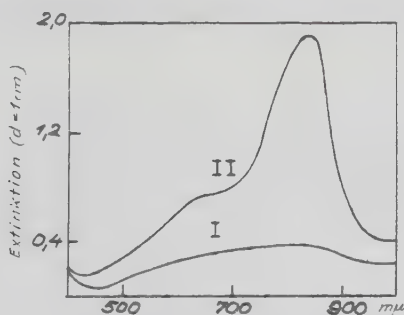


Abbildung 8

Absorptionsspektren von Phosphormolybdänblau I (Kurve I)
und Phosphormolybdänblau II (Kurve II)

Im Gegensatz dazu führt die Reduktion aequimolekularer Dodekamolybdatarsensäurelösungen - bei gleichen Reduktionsbedingungen - lediglich zu einem einzigen Arsenmolybdänblau, welches dem Phosphormolybdänblau II entspricht; eine Differenzierung des Reduktionsvorganges in zwei Stufen tritt hier nicht auf. Die erhaltenen Absorptionsspektren sind - unabhängig von der Reduktionszeit - weitgehend identisch mit dem des Phosphormolybdänblau II (Abb. 9):

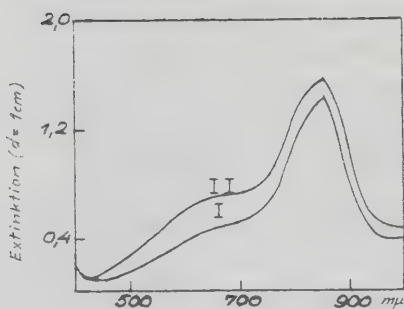


Abbildung 9

Absorptionsspektren von Arsenmolybdänblaulösungen
nach kurzer (Kurve I) und langer (Kurve II) Reduktionszeit

Ebenso wie dem Phosphormolybdänblau I bzw. dem Phosphormolybdänblau II die Dodekamolybdatophosphorsäure zugrunde liegt, leitet sich das Arsenmolybdänblau - wie die Analyse zeigt - von der Dodekamolybdatarsensäure ab. Alle Heteropolysäuren sowie deren Reduktionsprodukte lassen sich im gesamten Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis unter $\text{pH} = 0$ nachweisen: Der Existenzbereich der 12fach aggregierten Säuren ist demnach wesentlich breiter als bisher in der Literatur angeführt.

Kapitel C

Der Einfluss verschiedener Faktoren

Für die Umwandlung monomerer Molybdat-Anionen zu höher aggregierten Verbindungen ist die Wasserstoff-Ionen-Konzentration von ausschlaggebender Bedeutung. Daneben werden die Vorgänge der Bildung und der Reduktion von Iso- und Heteropolysäuren von einigen weiteren Faktoren beeinflusst.

I. Molybdatkonzentration

Nach den Anschauungen von G. JANDER u. Mitarbeitern (9) ist die Entstehung der Dodekamolybdänsäure sehr weitgehend von der Molybdatkonzentration abhängig. Wie die Autoren angeben, soll das Ausmass der Hydrolyse in verdünnten Lösungen so gross sein, dass nur Hexamolybdänsäure vorliegt; erst in konzentrierten Lösungen soll Dodekamolybdänsäure gebildet werden. Nach Ansicht von H. J. EMELÉUS u. J. S. ANDERSON (5) ist jedoch die Existenz der Dodekamolybdänsäure auch in konzentrierten Lösungen auf Grund der von G. JANDER durchgeführten Dialyse- und Diffusionsmessungen als nicht eindeutig gesichert zu betrachten. Wie wir nunmehr zeigen können, liegt bereits in verdünnten Lösungen Dodekamolybdänsäure vor, der Erhöhung der Molybdatkonzentration kommt nur in Bezug auf die entstehenden Mengen Bedeutung zu.

Andererseits werden bei der Aggregatisierung monomerer Molybdat-Anionen Wasserstoff-Ionen verbraucht, wodurch bei steigender Molybdatkonzentration zusätzliche Mengen an Säure erforderlich sind, um gleiche pH-Werte einzustellen. Aus diesem Grunde haben Angaben, wie sie häufig in der Literatur zu finden sind - z. B. 1-normale, 2-normale usw. Bedingungen - ohne Berücksichtigung der Molybdatkonzentration keine Aussagekraft und sind vollkommen irreführend; sie beziehen sich lediglich auf die zugesetzten Säuremengen, nicht aber auf die tatsächlich vorhandenen - für die Lage des Gleichgewichts ausschlaggebenden - Mengen an Wasserstoff-Ionen.

Wie aus der Abbildung 10 zu ersehen ist, führen gleiche Säuremengen bei unterschiedlichen Molybdatkonzentrationen zu ganz verschiedenen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen (pH-Werten), woraus - bei Kenntnis der pH-Abhängigkeit der Aggregatisierungen - hervorgeht, dass unterschiedliche Aggregationsstufen in den Lösungen vorliegen. In allen Fällen ist die - die Entstehung der Hexamolybdänsäure anzeigende - Abpufferung der Lösungen zwischen $\text{pH} = 7,5$ und $\text{pH} = 5,5$ zu beobachten:

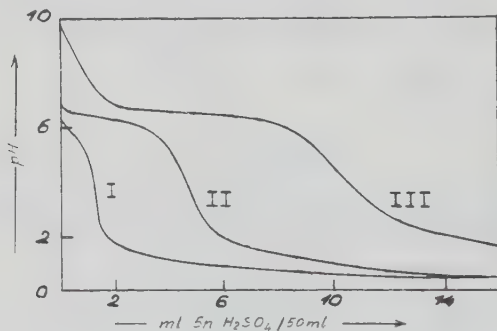


Abbildung 10

Einfluss der Molybdatkonzentration auf die pH-Werte
schwefelsaurer Molybdatlösungen

Kurve I : 2proz. Molybdatlösung
Kurve II : 8proz. "
Kurve III: 20proz. "

Für die Einstellung bestimmter pH-Werte besteht ein direkter proportionaler Zusammenhang zwischen Säuremenge und Molybdatmenge (Abb. 11).

Aus der Abpufferung der Lösungen im Bereich um $\text{pH} = 6$ (Abb. 10) und aus der gegebenen Proportionalität zwischen der - zur Einstellung dieses pH-Wertes - erforderlichen Säuremenge und der Molybdatmenge geht hervor, dass die Entstehung der Hexamolybdänsäure - unabhängig von der Molybdatkonzentration - eine Funktion der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist.

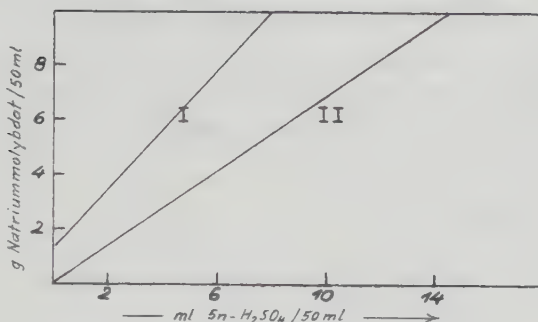


Abbildung 11

Proportionalität von Säuremenge und Molybdatmenge
bei der Einstellung bestimmter pH-Werte

Kurve I : pH = 6

Kurve II: pH = 2

Die Bildung der Dodekamolybdänsäure wird durch die potentiometrische Titration nicht angezeigt; dies liegt daran, dass zum einen die Aggregatisierung der Hexasäure zur Dodekasäure erheblich weniger Wasserstoff-Ionen erfordert und zum anderen, dass die Empfindlichkeit des Messgerätes zur Erfassung sehr geringfügiger pH-Wert-Änderungen nicht ausreicht.

Die Umwandlung der Hexamolybdänsäure zur Dodekamolybdänsäure erfolgt gleichfalls unabhängig von der Molybdatkonzentration; dies zeigen - neben spektralphotometrischen Messungen und Untersuchungen über die Reduzierbarkeit - vor allem auch mit grosser Deutlichkeit die Befunde der konduktometrischen Titrationsen. Bei allen Molybdatkonzentrationen weisen zwei Knickpunkte der Leitfähigkeitskurven auf den in zwei Stufen verlaufenden Aggregatisierungsprozess hin, wobei der erste den Abschluss der Hexamolybdänsäure-, der zweite den der Dodekamolybdänsäurebildung anzeigt (Abb. 12).

Wie im Falle der potentiometrischen Titrationsen ergibt sich auch auf diese Weise Proportionalität zwischen Säuremenge und Molybdatmenge, wobei diese Proportionalität sowohl für den ersten als auch für den zweiten Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve gegeben ist. Daraus geht hervor, dass die Entstehung der Dodekasäure ebenso wie die der Hexasäure unabhängig von der Molybdatkonzentration erfolgt (Abb. 13):

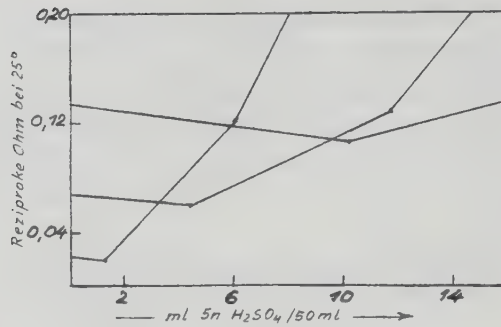


Abbildung 12

Änderung der Leitfähigkeiten verschieden konzentrierter Molybdatlösungen
in Abhängigkeit vom Schwefelsäuregehalt

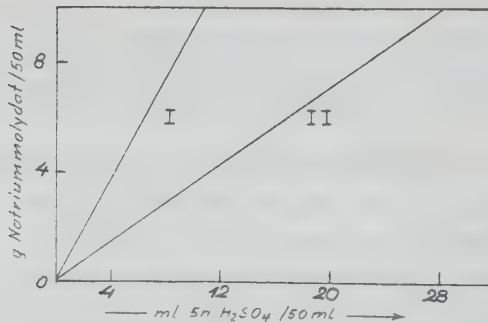


Abbildung 13

Proportionalität von Säuremenge und Molybdatmenge
bei Erreichung des ersten (Kurve I = Abschluss der Hexasäurebildung)
bzw. des zweiten Knickpunktes (Kurve II = Abschluss der Dodekasäurebildung)
der Leitfähigkeitskurven

Für die Reduktion von Molybdatlösungen hat die Molybdatkonzentration insofern Bedeutung, als ihre Erhöhung zu einer Vergrößerung der entstehenden Menge an Molybdänblau führt; dieser Vorgang zeigt sich im gesamten Bildungsbereich der Dodekamolybdänsäure, wodurch eine Verbreiterung des Existenzbereichs dieser Säure vorgetäuscht wird^{x)} (Abb. 14):

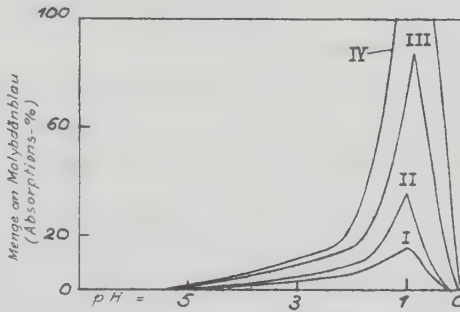


Abbildung 14

Menge an Molybdänblau nach Reduktion 1proz. (I), 2proz. (II), 4proz. (III) und 8proz. (IV) Molybdat-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösungen; Reduktionszeit: 20 Minuten bei 37°

Die Bedeutung der Molybdatkonzentration, die im vorangehenden am Beispiel der Isopolysäuren beschrieben wurde, beschränkt sich auch bei den Heteropolysäuren lediglich auf die entstehenden Mengen an Polysäuren sowie deren Reduktionsprodukten, während deren Bildungsbereich nur eine Funktion des pH-Wertes ist.

x) Dieser Befund hat für die Reduktion von Heteropolysäuren (z. B. bei der quantitativen Bestimmung von Phosphorsäure bzw. Arsensäure) deshalb grosses Interesse, weil hierbei die konkurrierende Entstehung von Molybdänblau möglichst ausgeschaltet sein soll. Wie die Abbildung 14 zeigt, wird dies mit Erhöhung der Molybdatkonzentration immer schwieriger.

II. Reaktionszeit

Bei der Entstehung der Polysäuren des Molybdäns kann die Zeit nach der Zugabe von Säure zu Molybdatlösungen von beachtlicher Bedeutung sein. Nach G. JANDER u. Mitarbeitern (5) ist die Bildung der Polysäuren erst nach mehreren Wochen beendet. Die Autoren empfehlen deshalb, für die Untersuchungen nur "ausgeruhte", d.h. durch mehrwöchiges Stehenlassen im Gleichgewicht befindliche Lösungen zu verwenden. Diese Empfehlung bedarf hinsichtlich der für die Einstellung des Gleichgewichtes erforderlichen Zeit nach unseren Befunden einer Einschränkung und Korrektur.

Wie unsere Untersuchungen ergeben, entsteht die Hexamolybdänsäure sofort nach der Säurezugabe. Auch die Dodekamolybdänsäure wird sofort gebildet und ihre Menge mit der Zeit nicht verändert. Bei der Entstehung der Dodekamolybdat-phosphorsäure spielt die Reaktionszeit nur im pH-Optimum ihrer Bildung - im pH-Bereich um 1 - eine Rolle; im Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis $\text{pH} = 1.5$, wo die Säure gleichfalls existent ist, hat die Reaktionszeit keine Bedeutung. Für die Dodekamolybdat-arsensäure gilt grundsätzlich das gleiche: Zwischen $\text{pH} = 5$ und $\text{pH} = 2$ hat die Reaktionszeit auf die entstehenden Mengen keinen Einfluss, im Bereich um $\text{pH} = 1$ dagegen ist sie von noch grösserer Bedeutung, als das bei der Dodekamolybdat-phosphorsäure der Fall ist. Nach kurzen Reaktionszeiten liegt bei pH-Werten um 1 im Falle der Dodekamolybdat-phosphorsäure der grösste Teil bereits vor, im Falle der -arsensäure dagegen nur ein sehr geringer Teil ^{x)}. Nach sehr langen Reaktionszeiten ist in beiden Fällen das Gleichgewicht eingestellt, die Lösungen sind "ausgeruht" ^{xx)}.

Entsprechend erscheinen Lösungen von Molybdat, die mit Phosphat versetzt werden, unmittelbar nach der Säurezugabe gelbgefärbt und die Zunahme der Gelbfärbung mit der Zeit ist nur geringfügig. Solche Lösungen, die anstelle von Phosphat Arsenat enthalten, sind zunächst unmittelbar nach der Säurezugabe farblos; die Gelbfärbung entwickelt sich erst mit der Zeit, und erst nach sehr langer Reaktionszeit erreicht ihre Intensität in Lösungen vom pH-Wert 1 und darunter die der phosphathaltigen Lösungen.

^{x)} Über das Ausmass der vorliegenden Mengen an Dodekasäuren siehe Kapitel E, S. 39, Tabelle 2 und S. 43, Tabelle 4.
^{xx)} Durch Erhitzen kann die Reaktionszeit abgekürzt werden.

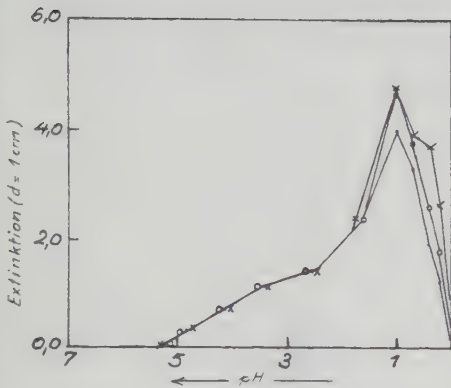


Abbildung 15

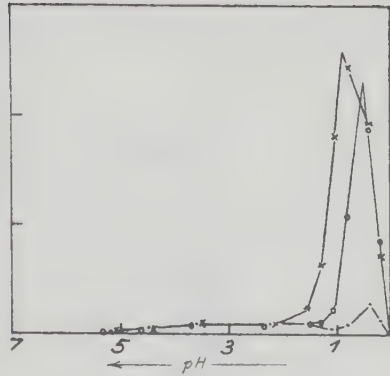


Abbildung 16

Entstehung von Dodekamolybdo-phosphorsäure (Abb. 15) bzw.
Dodekamolybdo-arsensäure (Abb. 16) in Abhängigkeit
von der Reaktionszeit und vom pH-Wert;
wiedergegeben durch die Lichtabsorption bei 435 m μ

..... nach 60 Minuten
oooooooo nach 24 Stunden
xxxxxxx nach 4 Wochen

Bei der Reduktion der Polysäuren sind hinsichtlich der Mengen entstehender Reduktionsprodukte zwei verschiedene Reaktionszeiten zu beachten:

1. die oben beschriebene Bildungszeit der Polysäuren sowie
2. die Zeit von der Zugabe des Reduktionsmittels bis zur Messung (Reduktionszeit).

Gemäss den oben angeführten Ergebnissen hat im Falle der Dodekamolybdänsäure die Bildungszeit dieser Polysäure für den Reduktionsvorgang keine Bedeutung, da sich das Gleichgewicht praktisch sofort einstellt, und zu jedem Zeitpunkt der Zugabe des Reduktionsmittels die volle - dem Gleichgewicht entsprechende - Menge an Dodekasäure vorliegt.

Wenn trotzdem mit Verlängerung der Reduktionszeit die Menge des Reduktionsproduktes (Molybdänblau) dieser Isopolysäure zunimmt (Abb. 17), so liegt dies daran, dass zum einen die Reduktion mit einem schwach reduzierenden, organischen Reduktionsmittel ein zeitabhängiger Vorgang ist und dass zum anderen in dem Masse Dodekamolybdänsäure dem Gleichgewicht entsprechend

nachgebildet wird - wir verwenden bei diesen Untersuchungen einen Überschuss an Molybdat -, wie sie durch Reduktion entfernt wird:

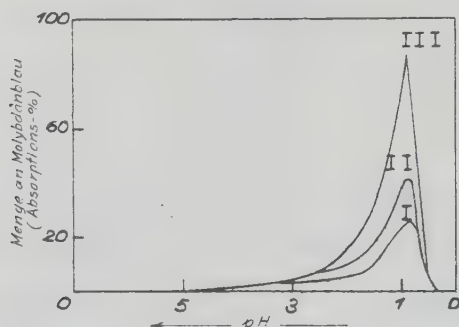


Abbildung 17

Einfluss der Reduktionszeit auf die Menge an entstehendem Molybdänblau in 2proz. Molybdatlösungen bei verschiedenen pH-Werten

I	Reduktionszeit	20 Minuten
II	"	30 "
III	"	60 "

Die Bildungszeit der Dodekamolybdatophosphorsäure spielt bei deren Reduktion eine untergeordnete Rolle. Wenn auch im pH-Bereich um 1 eine Zeitabhängigkeit der Entstehung der Heteropolysäure besteht, so wirkt sich diese bei der Reduktion kaum aus und wird durch die in diesem Bereich sehr starke Molybdänblaubildung überdeckt (Abb. 18). In schwächer (pH 2 bis etwa pH 4) und in stärker (pH 0.7 bis etwa pH = 0) sauren Lösungen tritt - solange nur Phosphormolybdänblau I gebildet wird, d. h. nach kurzen Reduktionszeiten (siehe hierzu Abb. 20) - eine Zeitabhängigkeit überhaupt nicht auf (Abb. 18).

Im Falle der Dodekamolybdatarsensäure hat die Bildungszeit - wie oben gezeigt wurde - eine grosse Bedeutung. Zur Feststellung des Einflusses der Reduktionszeit muss deshalb die Gleichgewichtseinstellung beendet sein, d. h. zur Reduktion können nur Lösungen verwendet werden, die

genügend lange nach der Säurezugabe aufbewahrt wurden^{x)}. Die Abbildung 19 zeigt den Einfluss der Reduktionszeit auf die in solchen Lösungen entstehenden Mengen an Arsenmolybdänblau:

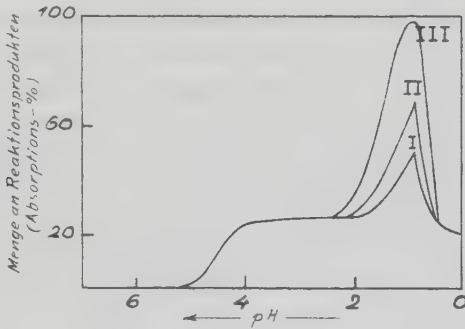


Abbildung 18

Einfluss der Reduktionszeit auf die Menge an entstehendem Phosphormolybdänblau I und Molybdänblau in 2proz. Molybdatlösungen bei verschiedenen pH-Werten; P-Gehalt = 50 g / 50 ml Versuchsansatz

I	Reduktionszeit	10 Minuten
II	"	20 "
III	"	30 "

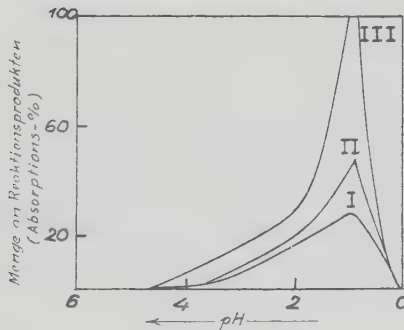


Abbildung 19

Einfluss der Reduktionszeit auf die Menge an entstehendem Arsenmolybdänblau und Molybdänblau in 2proz. Molybdatlösungen bei verschiedenen pH-Werten; As-Gehalt = 50 g / 50 ml Versuchsansatz
I = 10 Minuten, II = 20 Minuten, III = 30 Minuten Reduktionszeit

^{x)} Wir verwenden die Ansätze 4 Wochen nach der Säurezugabe.

Im Unterschied zur Reduktion der Dodekamolybdatophosphorsäure (Abb. 18) erhält man im Falle der Dodekamolybdatoarsensäure im gesamten pH-Bereich ihrer Existenz mit Verlängerung der Reduktionszeit wachsende Mengen blauer Reduktionsprodukte (Abb. 19). Dies hat folgende Gründe:

1. In Lösungen von Dodekamolybdatophosphorsäure liegt im ganzen pH-Bereich zwischen pH 4 bis pH 0 das Gleichgewicht ihrer Entstehung weitgehend auf der Seite dieser Heteropolysäure (Abb. 15); wird sie im Verlaufe der Reduktion durch Bildung von Phosphormolybdänblau aus dem Gleichgewicht entfernt, so ist der nachzubildende Anteil verhältnismässig gering. Im Falle der Dodekamolybdatoarsensäure liegt das Gleichgewicht ihrer Entstehung vor allem im schwach sauren Bereich wesentlich mehr auf der Seite der zu Grunde liegenden Hexamolybdänsäure bzw. Dodekamolybdänsäure (Abb. 16); wird die vorliegende Dodekamolybdatoarsensäure durch Reduktion aus dem Gleichgewicht entfernt, so ist der nachzubildende Anteil verhältnismässig gross und die Gleichgewichtseinstellung erfordert zudem Zeit.

2. Die Entstehung der Reduktionsprodukte der Dodekamolybdänsäure (Abb. 20, Kurve I) und der Dodekamolybdatoarsensäure (Abb. 20, Kurve III) erfolgt in einer kontinuierlichen Reaktion, die der Dodekamolybdatophosphorsäure (Abb. 20, Kurve II) in zwei Stufen. Die erste Stufe wird sehr rasch erreicht und die Phosphormolybdänblaubildung kommt zum Stillstand. Die Reduktion zur zweiten Stufe setzt erst nach geraumer Zeit ein;

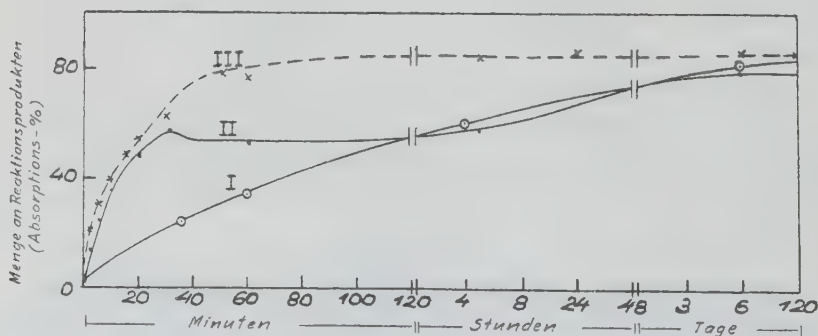


Abbildung 20

Einfluss der Reduktionszeit auf die Menge an entstehendem Molybdänblau (Kurve I), Arsenmolybdänblau (Kurve III) und Phosphormolybdänblau (Kurve II) in aequimolekularen Lösungen vom pH-Wert 1

Im Falle der Dodekamolybdato-phosphorsäure (Abb. 18) ist die Bildung der ersten Reduktionsstufe (Phosphormolybdänblau I) abgeschlossen: die Menge des Reduktionsproduktes bleibt während der Messung unverändert. Im Falle der Dodekamolybdato-arsensäure ist die Entstehung des Arsenmolybdänblau nicht beendet: die Menge des Reduktionsproduktes nimmt mit Verlängerung der Reduktionszeit noch zu. In beiden Fällen findet vor allem im pH-Bereich um 1 die gleichfalls noch nicht abgeschlossene Molybdänblaubildung statt.

Die Abbildung 20 zeigt darüber hinaus, dass die Reduktionszeit für die Art des entstehenden Reduktionsproduktes von Bedeutung sein kann: Dodekamolybdän-säure und Dodekamolybdato-arsensäure liefern nur ein einziges Reduktionsprodukt, Dodekamolybdato-phosphorsäure jedoch in Abhängigkeit von der Reduktionszeit zwei, nämlich Phosphormolybdänblau I und Phosphormolybdänblau II (1). Die Reduktionsgeschwindigkeit wird dabei in starkem Masse von der Acidität der Lösungen beeinflusst. Sie ist am grössten im pH-Bereich um 1 und verringert sich sowohl nach der schwächer wie nach der stärker sauren Seite hin.

III. Konzentration der Heteropolysäurebildner (Phosphorsäure und Arsensäure)

Der Einbau der Heteropolysäurebildner erfolgt - wie oben beschrieben - ab $\text{pH} = 6$. Phosphorsäure begünstigt dabei die Entstehung 12fach aggregierter Säure weit stärker als Arsensäure. Die Erhöhung der Konzentration der Heteropolysäurebildner hat auf den Mechanismus der Aggregatisierung grundsätzlich keinen Einfluss: sie wirkt sich lediglich auf die entstehenden Mengen an Dodekasäuren aus. Eine Verbreiterung des Existenzbereichs sowohl der Dodekamolybdato-phosphorsäure (Abb. 21) als auch der Dodekamolybdato-arsensäure (Abb. 22) tritt durch Erhöhung der Konzentration der Heteropolysäurebildner nicht ein:

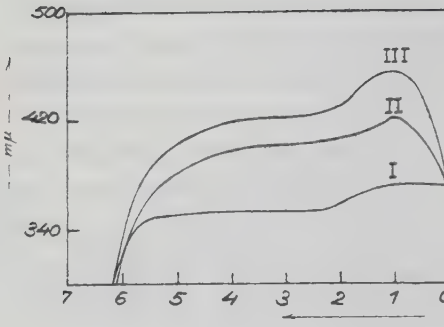


Abbildung 21

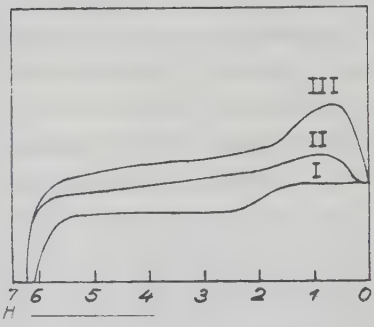


Abbildung 22

Abhängigkeit der Menge an Dodekamolybdo-phosphorsäure (Abb. 21) bzw. -arsensäure (Abb. 22) von der Konzentration der Phosphorsäure (Arsensäure), wiedergegeben durch das Ausmass der Verschiebung^{x)} der Absorptionsspektren ($E = 0,4$) bei verschiedenen pH-Werten

Reaktionszeit: 24 Stunden

4 Wochen

I : 0 g P/50 ml
II : 1000 g P/50 ml
III: 5000 g P/50 ml

I : 0 g As/50 ml
II : 5000 g As/50 ml
III: 50000 g As/50 ml

Neben den bisher beschriebenen Faktoren hat für die Bildung und die Reduktion der Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns die Reduktionstemperatur eine gewisse Bedeutung, vor allem hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Lage der Gleichgewichte. Auch ist bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur die Möglichkeit der Entstehung anderer Polysäuren sowie anderer Reduktionsprodukte zu bedenken (17).

^{x)} Vgl. Kapitel A, Seite 3.

Kapitel D

Die Bestimmung von Phosphorsäure und Arsensäure als Heteropolyverbindungen in der Sicht der neugewonnenen Erkenntnisse

Zahlreiche, häufig verwendete analytische Verfahren der Bestimmung von Phosphorsäure und Arsensäure beruhen auf dem Nachweis dieser Säuren als Heteropolyverbindungen (10). Es gibt vor allem drei Möglichkeiten, denen gemeinsam ist, sich auf die Dodekamolybdat-phosphorsäure bzw. -arsensäure zu beziehen. Die bekannteste - und auch die am ersten verwendete - dieser Möglichkeiten ist die Ausfällung der Phosphorsäure aus ammoniumsalzhaltiger, stark angesäuerter Lösung mit Ammoniummolybdat als Ammoniumsalz der Dodekamolybdat-phosphorsäure. Andere Verfahren benutzen die durch Dodekamolybdat-phosphorsäure bzw. -arsensäure verursachte Gelbfärbung zur photometrischen quantitativen Ermittlung des Gehalts an Phosphorsäure bzw. Arsensäure. Die dritte Möglichkeit basiert auf der Eigenschaft der Heteropolysäuren, blaufärbte Reduktionsprodukte zu bilden.

Wie eingangs erwähnt ist allen Arbeitsweisen gemeinsam, sich auf die Existenz 12fach aggregierter Säure zu begründen. Daraus geht hervor, dass sie nur dort angewandt werden können, wo mit Sicherheit in den Lösungen Dodekäsäure vorliegt. Nach den Ergebnissen der - in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen - Untersuchungen über die Bildung der Heteropolysäuren ist diese Voraussetzung nur in sauren Lösungen gegeben. Die von uns bewiesene Existenz z. B. der Dodekamolybdat-phosphorsäure im gesamten pH-Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis unter $\text{pH} = 0$ ermöglicht grundsätzlich in diesem ganzen Bereich, die Phosphorsäure als Heteropolyverbindung zu bestimmen. Verschiedene Faktoren schränken diese Möglichkeit jedoch ein, so dass nur ganz bestimmte pH-Bereiche für quantitative Bestimmungen von Phosphat und auch von Arsenat günstig erscheinen.

An ein analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Phosphat bzw. Arsenat ist u. a. folgende Forderung zu stellen: Das Verfahren soll bei möglichst grosser Empfindlichkeit des Nachweises exakt reproduzierbare Werte liefern. Das setzt voraus, dass die Nachweisreaktion spezifisch sein muss, und dass geringe Veränderungen der Reaktionsbedingungen ohne Einfluss auf das Ergebnis bleiben.

Diese Voraussetzungen lassen sich bei Kenntnis des Bildungsmechanismus der Heteropolysäuren nur in ganz bestimmten Bereichen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration verwirklichen. Prüft man z. B. die Möglichkeiten eines auf Reduktion beruhenden Verfahrens, so erkennt man, dass es nur dort realisierbar ist, wo die konkurrierende Reaktion der Molybdänblaubildung ausgeschaltet oder doch jedenfalls unerheblich ist. Dabei ergibt sich, dass (siehe hierzu Abb. 7, S. 12) im pH-Bereich um $\text{pH} = 1$ - wo an sich das Maximum der Bildung blauer Reduktionsprodukte liegt, also die Forderung nach höchster Empfindlichkeit am besten erfüllt wäre - wegen der hier sehr starken Molybdänblaubildung eine quantitative Bestimmung von Phosphat bzw. Arsenat nicht in Frage kommt. Die Unterdrückung der störenden Molybdänblaubildung gelingt durch Erhöhung (auf pH-Werte zwischen 0.7 bis 0.4) bzw. Erniedrigung (auf pH-Werte zwischen 5.0 und 2.5) der Acidität und ist zusätzlich möglich durch Erniedrigung der Molybdätkonzentration (siehe hierzu Abb. 14, S. 19). Im Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ bis $\text{pH} = 2.5$ besteht zwar grundsätzlich die Möglichkeit der Bestimmung von Phosphat bzw. Arsenat nach einem Reduktionsverfahren, doch ist die Einhaltung der günstigen Reaktionsbedingungen (pH-Werte) erschwert, weil sehr geringe Säuremengen zu erheblichen pH-Wert-Änderungen führen können (siehe hierzu Abb. 10, S. 16). Im pH-Bereich zwischen 0.7 bis 0.4 haben geringfügige Änderungen des Säuregehalts keinen Einfluss auf den pH-Wert und damit auf die Menge des Reduktionsproduktes. So ist es verständlich, dass bei der Mehrzahl der analytischen Verfahren zur quantitativen Bestimmung, z. B. der Phosphorsäure als Phosphormolybdänblau, diese - empirisch gefundene - günstige Acidität eingehalten wird.

Verfahren, die auf der Messung der durch die Heteropolysäuren hervorgerufenen Gelbfärbung beruhen, sind grundsätzlich im gesamten Bereich zwischen $\text{pH} = 5$ und $\text{pH} = 0$ möglich, doch wird man in diesem Falle am günstigsten die grösste Empfindlichkeit im Bereich um $\text{pH} = 1$ ausnutzen, zumal bei diesem Verfahren die äusserst geringe Lichtabsorption der Dodekamolybdänsäure auf die Ergebnisse ohne Einfluss bleibt. Bei dieser Methode ist - vor allem bei der Ermittlung des Gehalts an Arsensäure - die Bildungszeit der Heteropolysäuren zu beachten.

Für die Feststellung des Gehalts an Phosphorsäure bzw. Arsensäure in säurelabilem Material ergibt sich durch unsere Untersuchung die Möglichkeit, mit dem ausgezeichnet wirkenden Lösungsmittel Äthylmethylketon schon bei etwa $\text{pH} = 4$ die Heteropolysäure zu extrahieren; Die Bestimmung der Menge der Phosphorsäure bzw. Arsensäure erfolgt entweder direkt in dieser Lösung durch Messung der Lichtabsorption der Heteropolysäure oder - nach Entfernen des Lösungsmittels durch Kochen unter Wasserzugabe - nach der Reduktionsmethode als Phosphormolybdänblau bzw. Arsenmolybdänblau.

Kapitel E

Durchführung der Versuche und Belegmaterial

I. Verwendete Chemikalien

Natriummolybdat pro analysi Merck Nr. 6521

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; Molekulargewicht 241,96

Dinatriumhydrogenphosphat nach Sörensen Merck Nr. 6580

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; Molekulargewicht 178,01

Dinatriumhydrogenarsenat pro analysi Merck Nr. 6284

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$; Molekulargewicht 312,01

Natriumsulfit pro analysi Merck Nr. 6656

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$; Molekulargewicht 252,16

Natriumpyrosulfit pro analysi Merck Nr. 6528

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; Molekulargewicht 190,11

Dodekamolybdat-phosphorsäure (Phosphormolybdänsäure pro analysi Merck Nr. 532; $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$; Molekulargewicht der wasserfreien Säure 3596,75; P-Gehalt = 0,06655 g P/5 g Phosphormolybdänsäure Merck

Aethylmethylketon reinst Merck Nr. 6014

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-4-sulfonsäure

"Eikonogen" Bayer; Reinigungsvorschrift siehe Literatur (15)

1-Naphthylamin-4-sulfonsäure, Natriumsalz; Merck Nr. 6532

Naphthionsäure, Natriumsalz; $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (1.4)

II. Messgeräte

Zeiss-Spektralphotometer mit Monochromator M4QII

Potentiometer der Fa. Püsl, München, mit Glas-Kalomelektrode

Leitfähigkeitsmessgerät der WTW, Weilheim, Type LBR/B
mit Platinelektrode; Schaltung 3 kHz

Lange Universal-Kolorimeter J; Filter: Grün VG 9;

KPG-Reagensgläser, Schichtdicke 17,4 mm

III. Lösungen

Molybdatlösung I : 50proz. (g/ml) wässrige Lösung; 2 ml dieser Lösung entsprechen 1 g Natriummolybdat

Molybdatlösung II	: 311,257 g Natriummolybdat/1000 ml (wässrige Lösung); 20 ml enthalten die in 5 g Phosphormolybdänsäure Merck enthaltene Menge an Molybdat
Schwefelsäure	: 0,5-normal, 5-normal und 10-normal
Phosphatlösung I	: 57,3489 g Dinatriumhydrogenphosphat/1000 ml (wässrige Lösung); von dieser Lösung weitere Verdünnungen 1 : 10 und 1 : 100; 1 ml der Lösung bzw. der Verdünnungen entsprechen 10000 γ P bzw. 1000 γ P bzw. 100 γ P
Phosphatlösung II	: 76,3300 g Dinatriumhydrogenphosphat/1000 ml (wässrige Lösung); 5 ml enthalten die in 5 g Phosphormolybdänsäure Merck enthaltene Menge an Phosphor
Arsenatlösung I	: 41,6513 g Dinatriumhydrogenarsenat/1000 ml (wässrige Lösung); Verdünnungen dieser Lösung 1 : 10 und 1 : 100; 1 ml der Lösung bzw. der Verdünnungen entsprechen 10000 γ As bzw. 1000 γ As bzw. 100 γ As
Arsenatlösung II	: 133,7980 g Dinatriumhydrogenarsenat/1000 ml (wässrige Lösung); 5 ml enthalten die in 5 g Dodekamolybdat-arsensäure enthaltene Menge an Arsen
Reduktionsmittel I	: Zu einer Lösung von 75 g Natriumpyrosulfit und 5 g Natriumsulfit in etwa 800 ml destillierten Wassers werden 135 mg 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-4-sulfonsäure zugefügt. Sodann gibt man eine Lösung von 3,4 g 1-Naphthylamin-4-sulfonsäuren Natriums in 100 ml destillierten Wassers hinzu und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 1 Liter. Nach dem Mischen ist die Lösung des Reduktionsmittels gebrauchsfertig und monatelang bei Zimmertemperatur haltbar
Reduktionsmittel II	: 2,5 g 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-4-sulfonsäure, 75 g Natriumpyrosulfit und 20 g Natriumsulfit in 1000 ml wässriger Lösung; diese Lösung ist jeweils frisch zu bereiten.

IV. Methodik und Ergebnisse

Zur Untersuchung der Aggregations- und Reduktionsvorgänge werden drei Versuchsreihen durchgeführt: In der Versuchsreihe A wird die Bildung und Reduktion der Dodekamolybdänsäure, in Versuchsreihe B die der Dodekamolybdat-phosphorsäure und in Versuchsreihe C die der Dodekamolybdat-arsensäure untersucht. Jede Versuchsreihe umfasst mehrere Ansatzreihen, jede Ansatzreihe bis zu 80 Einzelansätze. Das Ansatzvolumen beträgt meist 50, in Einzelfällen 75 bzw. 100 ml.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Versuchsreihen

Versuchsreihe A

Zur Bildung der Dodekamolybdänsäure

Ansatz- reihe Nr.	10-n Schwefelsäure ml	Molybdät- lösung I ml	Molybdät- lösung II ml	Ansatz- volumen ml
1	0-15	0,1	-	50
2	0-15	1,0	-	50
3	0-15	2,0	-	50
4	0-15	4,0	-	50
5	0-15	5,0	-	50
6	0-15	8,0	-	50
7	0-15	10,0	-	50
8	0-30	20,0	-	50
9	0-30	-	-	75

Versuchsreihe B

Zur Bildung der Dodekamolybdato-phosphorsäure

Ansatz- reihe Nr.	10-n H ₂ SO ₄ ml	Phosphatlösung		Molybdatlösung		Ansatz- volumen ml
		I ml	II ml	I ml	II ml	
1	0-15	0,005	-	2,0	-	50
2	0-15	0,01	-	2,0	-	50
3	0-15	0,05	-	2,0	-	50
4	0-15	0,1	-	2,0	-	50
5	0-15	0,5	-	2,0	-	50
6	0-15	1,0	-	2,0	-	50
7	0-15	5,0	-	2,0	-	50
8	0-50	-	5,0	-	20,0	75

Versuchsreihe C

Zur Bildung der Dodekamolybdato-arsensäure

Ansatz- reihe Nr.	10-n H ₂ SO ₄ ml	Arsenatlösung		Molybdatlösung		Ansatz- volumen ml
		I ml	II ml	I ml	II ml	
1	0-15	0,005	-	2,0	-	50
2	0-15	0,01	-	2,0	-	50
3	0-15	0,1	-	2,0	-	50
4	0-15	0,5	-	2,0	-	50
5	0-15	1,0	-	2,0	-	50
6	0-15	5,0	-	2,0	-	50
7	0-50	-	5,0	-	20,0	75

Zur Herstellung der einzelnen Ansätze jeder Ansatzreihe wird bei allen Versuchsreihen zunächst eine jeweils bestimmte Menge Molybdatlösung einge-messen; sodann fügt man in den Versuchsreihen B bzw. C Phosphatlösung bzw. Arsenatlösung - in einer für jede Ansatzreihe definierten Menge - hinzu. Anschliessend versetzt man die einzelnen Ansätze einer Ansatzreihe mit von An-satz zu Ansatz steigenden Mengen Schwefelsäure, so dass innerhalb der Reihe die pH-Werte von Ansatz zu Ansatz um etwa 0.2 pH-Einheiten abnehmen. An-schliessend wird mit destilliertem Wasser zum gewünschten Volumen aufge-füllt.

Für die Durchführung der Untersuchungen entnimmt man jedem Ansatz die er-forderlichen Teilproben. Die Messungen werden im allgemeinen 24 Stunden nach der Säurezugabe durchgeführt und die Ergebnisse nach 4 Wochen in den gleichen Lösungen kontrolliert.

1. Die Bildung der Iso- und Heteropolysäuren

a) Spektralphotometrische Untersuchungen

α) Einfluss der Reaktionszeit

Verwendete Lösungen: Ansatzreihen A 9, B 8 und C 7 der Tabelle 1, S. 32.

Verfahrensweise: X Minuten nach der Säurezugabe

(x = 5, 10, 20, 30, 60 usw.) wird für jeden einzelnen Ansatz die Lichtabsorp-tion (Extinktion) bei der Wellenlänge 435 mμ gemessen; für andere Wellen-längen erhält man entsprechende Ergebnisse.

Die Lichtabsorption der Ansätze der Reihe A 9 (Dodekamolybdänsäurebildung) verändert sich in allen Fällen mit der Zeit nicht. Die Messwerte betragen so-wohl 5 Minuten als auch 4 Wochen nach der Säurezugabe für den

Ansatz vom pH = 4.6 E = 0.014

Ansatz vom pH = 1.0 E = 0.025 berechnet für d = 1 cm

Ansatz vom pH = 0.2 E = 0.008

Es erfolgt eine geringfügige Änderung der Lichtabsorption mit der Acidität, nicht aber mit der Zeit.

In den Ansätzen der Reihen B 8 (Bildung der Dodekamolybdato-phosphorsäure) und C 7 (Bildung der Dodekamolybdato-arsensäure) ist dagegen in bestimmten pH-Bereichen ein Zeiteinfluss auf die Grösse der Extinktion feststellbar. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 15 und 16, S. 21 veranschaulicht.

β) Nachweis der Aggregationsvorgänge durch Messung der Lichtabsorption

Verwendete Lösungen: Alle Ansatzreihen der Tabelle 1, S. 32.

Verfahrensweise:

1. Die Extinktion jedes Ansatzes wird bei verschiedenen Wellenlängen im Be-reich zwischen 250 und 550 mμ ermittelt. Man erhält für jeden Ansatz eine Endabsorptionskurve (z. B. Abb. 1, S. 3 bzw. Abb. 23, S. 34 bzw. Abb. 24, S. 34).
2. Die Wellenlängen zur Einstellung bestimmter Extinktionen (E = 0.4 bzw. E = 5.0) werden aufgesucht; die gefundenen Messwerte trägt man gegen den pH-Wert (oder gegen den Säuregehalt) derjenigen Lösung auf, aus der sie erhalten wurden.

Verfährt man wie unter 1 beschrieben, so erhält man lediglich parallel verschobene Endabsorptionskurven (Abb. 1, S.3 und die folgenden Abbildungen 23 und 24):

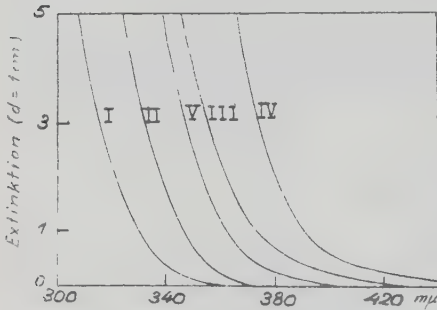


Abbildung 23

Absorptionsspektren 2proz. Molybdatlösungen, die 50 mg Phosphor (als Phosphat) enthalten, in Abhängigkeit vom Säuregehalt; Ansatzreihe B 7, Seite 32

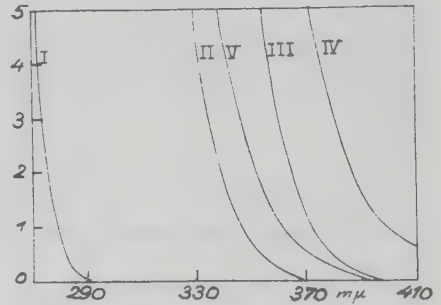


Abbildung 24

Absorptionsspektren 2proz. Molybdatlösungen, die 50 mg Arsen (als Arsenat) enthalten, in Abhängigkeit vom Säuregehalt; Ansatzreihe C 6, Seite 32

Der Säuregehalt der Ansätze beträgt:

Kurve I	=	0	ml	10-n Schwefelsäure/50 ml
Kurve II	=	0,25	ml	" "
Kurve III	=	0,65	ml	" "
Kurve IV	=	2,00	ml	" "
Kurve V	=	15,00	ml	" "

Wie die Abbildungen zeigen, findet auch bei Anwesenheit von Phosphorsäure (Abb. 23) bzw. von Arsensäure (Abb. 24) in Molybdatlösungen bei der Zugabe von Schwefelsäure lediglich eine Parallelverschiebung der Absorptionskurven statt.

Bei der Verfahrensweise 2 (Seite 33, 1 aß) wird das Ausmass der Verschiebung der Absorptionsspektren erfasst. Trägt man die gefundenen Messwerte gegen den Säuregehalt derjenigen Ansätze auf, aus denen sie erhalten wurden, so ergeben sich die Abbildungen 25, 26, 27 auf Seite 35:



Abbildung 25

Ausmass der Verschiebung der Absorptionsspektren
2proz. Molybdatlösungen in Abhängigkeit vom Säuregehalt;
Ansatzreihe A 3, Seite 32

I : Gemessen für $E = 0,4$

II: " " $E = 5,0$

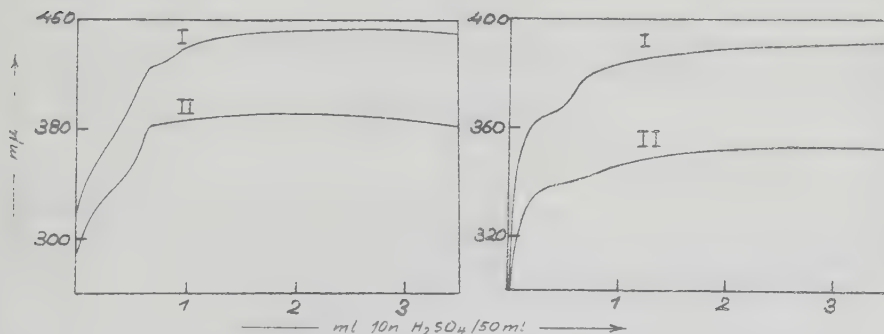


Abbildung 26

Ausmass der Verschiebung der
Absorptionsspektren 2proz.
Molybdatlösungen, die 5 mg
Phosphor (als Phosphat) ent-
halten in Abhängigkeit vom
Säuregehalt; Ansatzreihe B 5,
Seite 32

Abbildung 27

Ausmass der Verschiebung der
Absorptionsspektren 2proz.
Molybdatlösungen, die 5 mg
Arsen (als Arsenat) enthalten
in Abhängigkeit vom Säuregehalt;
Ansatzreihe C 4, Seite 32

I : Gemessen für $E = 0,4$

II: " " $E = 5,0$

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure bzw. Arsensäure (Abb. 26 bzw. 27) erhält man wie bei ihrer Abwesenheit (Abb. 25) analoge Kurvenzüge. In allen Fällen werden mit steigendem Säuregehalt der Ansätze die Endabsorptionskurven (Abb. 1, S. 3 bzw. Abb. 23 und 24, S. 34) lediglich parallel verschoben; man erhält bei der Feststellung des Ausmasses der Verschiebung im Bereich kürzerer Wellenlängen (Kurven II der Abb. 25, 26 und 27) analoge Kurvenzüge wie im Bereich grösserer Wellenlängen (Kurven I der Abb. 25, 26 und 27).

Das Ausmass der Verschiebung wird einerseits durch den Gehalt an Schwefelsäure bestimmt (Abb. 25), andererseits darüber hinaus durch anwesende Arsensäure (Abb. 27) stark, durch anwesende Phosphorsäure (Abb. 26) noch stärker vergrößert.

Die Molekülvergrößerung der Molybdänsäure über die Hexamolybdänsäure zu 12fach aggregierten Säuren macht sich - wie die Abbildungen zeigen - bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Phosphorsäure bzw. Arsensäure auf die gleiche Weise spektralphotometrisch bemerkbar. Der stufenweise Prozess der Aggregatbildung durch Säurezugabe wird in allen Fällen bei Auftragung gegen die pH-Werte noch deutlicher (siehe Abb. 2, S. 4 und Abb. 6, S. 10).

Die Vergrößerung der Anzahl der Moleküle in säurefreien Molybdatlösungen durch Erhöhung der Molybdatkonzentration (Ansatzreihen A 1 bis A 8, S. 32) zeigt sich spektralphotometrisch auf ähnliche Weise an, wie die durch Säurezugabe zu einer Molybdatkonzentration bewirkte Molekülvergrößerung (Abb. 28):

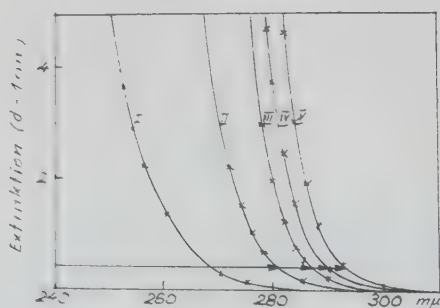


Abbildung 28

Absorptionsspektren säurefreier Molybdatlösungen
verschiedener Konzentration

I :	0.1proz. Lösung	(Ansatzreihe A 1, S. 32
II :	1.0proz. "	" " A 2, S. 32
III:	5.0proz. "	" " A 5, S. 32
IV:	10.0proz. "	" " A 7, S. 32
V :	20.0proz. "	" " A 8, S. 32

Bei der Untersuchung der Aggregatisierungsvorgänge in Molybdatlösungen wirken sich diese - durch Molekülvermehrungen hervorgerufenen - Verschiebungen nicht aus, solange man bei diesen Untersuchungen die Molybdatkonzentration konstant hält.

Die Feststellung des Ausmasses der Verschiebung weist durch den dabei erhaltenen stetigen Kurvenverlauf (Abb. 29) auf den Unterschied zu den durch Molekülvergrösserung bewirkten Erscheinungen hin:

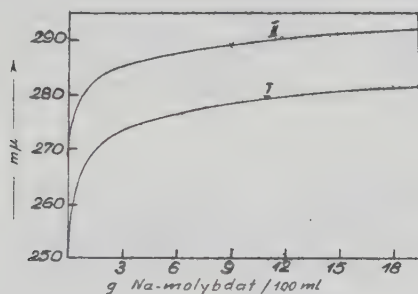


Abbildung 29

Ausmass der Verschiebung der Absorptionsspektren von Molybdatlösungen durch Erhöhung der Molybdatkonzentration

I : gemessen für $E = 0,4$

II: gemessen für $E = 5,0$

b) Potentiometrische Titrationen

Verwendete Lösungen: Alle Ansatzreihen der Tabelle 1, Seite 32; wiedergegeben sind die Ergebnisse der Ansatzreihen A 3, A 4, A 6 und A 8; für die übrigen Ansatzreihen erhält man analoge Befunde.

Verfahrensweise: Der pH-Wert jedes einzelnen Ansatzes wird bei Zimmertemperatur mit dem Potentiometer gemessen; die gefundenen Messwerte werden gegen den Säuregehalt der Ansätze aufgetragen, so dass für jede Ansatzreihe eine pH-Kurve entsteht (siehe Abb. 5, S. 7 bzw. Abb. 10, S. 16).

Die pH-Kurven der Lösungen niederer Molybdatkonzentration (Ansatzreihen A 1 bis A 4), die sofort und nach 4 Wochen erhalten werden, sind identisch; diejenigen der höher konzentrierten Lösungen (Ansatzreihen A 5 bis A 8) unterscheiden sich geringfügig. Dies ist auf sekundäre Reaktionen zurückzuführen, die unter Verbrauch von Wasserstoff-Ionen ablaufen (9);

primäre Reaktion $6 (\text{MoO}_4 \cdot \text{aq})^{2-} + 7 \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{HMo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{5-} + 3 \text{H}_2\text{O}$

sekundäre Reaktion $(\text{HMo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{5-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{3-}$

Die Wasserstoff-Ionen verbrauchende Sekundärreaktion hat auf den Aggregationsgrad keinen Einfluss und kann deshalb im Rahmen dieser Untersuchung unberücksichtigt bleiben.

Anwesende Heteropolysäurebildner beeinflussen nur in höheren Konzentrationen (ab Ansatzreihen B 4 und C 3) den Verlauf der pH-Kurven im Sinne einer Abpufferung; die die Aggregatisierung anzeigende typische Titrationskurve (z. B. diejenige der Abb. 10, S. 16) bleibt dabei - abgesehen von einer geringfügigen Verschiebung - grundsätzlich erhalten; in jedem Fall findet man die durch Aggregatisierung monomerer Molybdat-Anionen zur Hexamolybdänsäure bedingte Abpufferung zwischen pH = 7.5 und pH = 5.5 in den Titrationskurven wieder (siehe hierzu S. 16).

c) Konduktometrische Titrationen

Verwendete Lösungen: Alle Ansatzreihen der Tabelle 1, Seite 32; wiedergegeben sind die Ergebnisse der Ansatzreihen A 3, A 4, A 6 und A 8; für die übrigen Ansatzreihen erhält man analoge Befunde.

Verfahrensweise: Eine Probe jeden Ansatzes wird im Warmwasser-Thermostaten ca. 10 Minuten bei $25^\circ (\pm 0,1^\circ)$ temperiert; anschliessend misst man die Leitfähigkeit; Ablesung: reziproke Ohm (= "Siemens"). Die Messwerte werden gegen den Säuregehalt der Lösungen aufgetragen, so dass man für jede Ansatzreihe eine Leitfähigkeitskurve erhält (siehe Abb. 4, S. 6 bzw. Abb. 5, S. 7 bzw. Abb. 12, S. 18).

Die Leitfähigkeitskurven der niedrig konzentrierten Lösungen (Ansatzreihen A 1 bis A 4), die sofort und nach 4 Wochen erhalten werden, sind - analog den pH-Kurven dieser Ansatzreihen - identisch; diejenigen der höher konzentrierten Lösungen unterscheiden sich - wiederum in Analogie zu den pH-Kurven und aus den dort (vgl. S. 37) beschriebenen Gründen - geringfügig.

Anwesende Heteropolysäurebildner beeinflussen nur in höheren Konzentrationen (ab Ansatzreihen B 4 und C 3) den Verlauf der Leitfähigkeitskurven im Sinne einer geringen Erhöhung der Messwerte im gesamten Aciditätsbereich; die typischen Knickpunkte der Leitfähigkeitskurven und ihre von der Acidität abhängige Lage bleibt unbeeinflusst (siehe hierzu Abb. 12, S. 18).

d) Isolierung und Identifizierung der Polysäuren

Bei einer qualitativen Prüfung verschiedener organischer Lösungsmittel ergibt sich, dass z. B. Äther (4), Isopropylacetat (18) und Äthylmethylketon Lösungsvermögen für 12fach aggregierte Polysäuren besitzen, wobei sich dasjenige von Äther und Isopropylacetat auf stark saure Lösungen beschränkt, während allein Äthylmethylketon auch aus schwach sauren bis neutralen Lösungen extrahiert. Ausschüttelbar sind nur hochmolekulare Polysäuren, Hexamolybdänsäure zum Beispiel nicht.

Verwendete Lösungen: Ansatzreihen A 9, B 8 und C 7, S. 32.

α) Isolierung und Identifizierung der Dodekamolybdat-phosphorsäure
(Ansatzreihe B 8, Seite 32)

Isolierung

Verfahrensweise: Es werden Ansätze mit pH-Werten zwischen pH = 6 bis unter pH = 0 verwendet, die man einheitlich 4 Wochen nach der Säurezugabe bei Zimmertemperatur aufbewahrt und sodann zu den Untersuchungen heranzieht. Man schüttelt dazu jeden Ansatz nacheinander fünfmal mit je 30 ml Äthylmethylketon aus. Die vereinigten Ketonauszüge werden bis auf etwa 10 ml abgedampft, in genau gewogene Gefässe überführt und sodann nach Vertreiben der letzten Ketonspuren bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, anschliessend wird genau gewogen. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Trockenrückstände:

Tabelle 2

Isolierung von Dodekamolybdat-phosphorsäure
durch Ausschüttelung
(Ansatzreihe B 8, S. 32)

ml 10-n H_2SO_4	pH-Wert	Trockenrückstand des Ketonauszugs (g)
3,0	5,5	0,0400
3,6	4,7	0,1465
4,4	2,5	2,4392
7,3	1,2	4,2721
8,0	1,0	4,5774
10,0	0,8	4,1475
21,3	0,2	4,1475
50,0	< 0	3,6998

Die graphische Auswertung der in Tabelle 2 niedergelegten Ergebnisse (Abb. 30) veranschaulicht mit grosser Deutlichkeit die Übereinstimmung mit den spektralphotometrischen Befunden (Abb. 31);

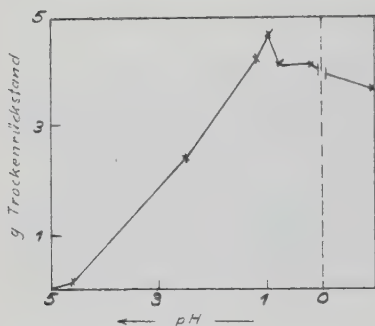


Abbildung 30

Abhängigkeit der ausgeschüttelten
Menge Dodekamolybdate-phosphor-
säure vom pH-Wert;
Ansatzreihe B 8, Seite 32

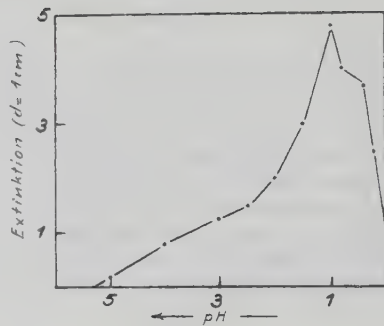


Abbildung 31

Abhängigkeit der Extinktion
phosphorsäurehaltiger Molyb-
datlösungen vom pH-Wert
(gemessen bei 435 mμ);
Ansatzreihe B 8, Seite 32

Der Vergleich der Abbildungen 30 und 31 zeigt, dass die Lichtabsorption ein Mass für die enthaltene Menge an Polysäure ist.

Die Abnahme der Lichtabsorption in stark sauren Lösungen (Abb. 31, S. 40 bei pH-Werten 0.5) gegenüber der vergleichsweise sehr viel geringeren Abnahme der durch Ausschüttelung isolierbaren Mengen an Dodekamolybdate-phosphorsäure (Abb. 30, S. 40 bei pH-Werten < 0.5) und der dadurch bedingte unterschiedliche Kurvenverlauf, ist folgendermassen zu erklären:

Im pH-Bereich unter pH = 1 verschiebt sich - im Falle der Dodekamolybdate-phosphorsäure - das Gleichgewicht mit steigender Acidität zunehmend nach der Seite der zu Grunde liegenden Dodekamolybdänsäure (vgl. S. 12), deren Lichtabsorption erheblich geringer ist; die Entstehungsmöglichkeit der Heteropolysäure bleibt dabei erhalten, denn aus der jetzt überwiegend vorliegenden Dodekamolybdänsäure und der anwesenden Phosphorsäure kann bei geeigneten Reaktionsbedingungen wiederum Heteropolysäure gebildet werden. Versetzt man z. B. solche stark sauren und farblosen Lösungen mit Äthylmethylketon, so

tritt sofort wieder die sehr intensiv gelbe Farbe der Dodekamolybdatophosphorsäure auf: der auch in solchen farblosen Lösungen vorliegende geringe Teil an Dodekamolybdatophosphorsäure wird durch Äthylmethylketon entfernt, sofort wird wieder - dem Gleichgewicht entsprechend - Heteropolysäure nachgebildet, die gleichfalls durch das Keton wieder entfernt wird usw. Auf diese Weise lässt sich im Verlaufe der Ausschüttelung der grösste Teil der Heteropolysäure isolieren.

Identifizierung

Zur Identifizierung bestimmt man in dem Ausschüttelungsprodukt das Verhältnis P : Mo und misst das nach Reduktion erhaltene Absorptionsspektrum.

Verfahrensweise: Die nach obiger Beschreibung (S. 39, α) hergestellten Ketonauszüge werden gleichfalls auf etwa 10 ml eingedampft, jedoch wird in diesem Falle nicht vollständig getrocknet, weil der Trockenrückstand dabei unlöslich wird, sondern man fügt etwa 50 ml Wasser zu und vertreibt die letzten Ketonspuren durch Kochen der Lösung: Das Ausschüttelungsprodukt liegt dann in wässriger Lösung vor.

Während des Eindampfens des Ketonauszuges färbt sich der anfangs stark gelbgefärbte Extrakt durch Reduktion zunehmend blau. Zur Reoxydation wird deshalb die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd bis zum Wiederauftreten der reinen Gelbfärbung versetzt. Überschüssiges Wasserstoffperoxyd entfernt man durch Kochen.

Zur Analyse der wässrigen Lösung füllt man mit destilliertem Wasser zu 100 ml auf. Ein aliquoter Teil wird zur Phosphatbestimmung, ein weiterer zur Molybdänbestimmung und ein dritter zur Messung des nach Reduktion erhaltenen Absorptionsspektrums verwendet.

Tabelle 3

Identifizierung der durch Ausschüttelung
isolierten Dodekamolybdatophosphorsäure
(Ansatzreihe B 8, S. 32)

pH der Ausgangslösung	Gefundene Menge an Phosphor mg	Gefundene Menge an Molybdän mg	Verhältnis P : Mo
4.7	1.450	54.33	1 : 12.11
1.0	3.860	144.21	1 : 12.09
< 0	3.187	116.15	1 : 11.8

Wie die Tabelle zeigt, wird im gesamten Aciditätsbereich nur Dodekamolybdatophosphorsäure mit Äthylmethylketon extrahiert; diese Säure liegt sowohl in schwach saurer wie auch stark saurer Lösung vor. Zur zusätzlichen Identifizierung durch das Reduktionsprodukt siehe: Seite 45 und 46.

Die Brauchbarkeit der Untersuchungsmethodik ergibt sich bei einer Überprüfung an Phosphormolybdänsäure Merck.

Verwendete Lösung: 1 g Phosphormolybdänsäure Merck/
100 ml (wässrige Lösung).

1.) Die Bestimmung des Gehalts an Phosphor

20 ml der Ausgangslösung werden mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Je 1 ml (= 0.002 g Phosphormolybdänsäure) verwendet man für die Bestimmung nach der Methode von K. SCHRIEVER, E. BAMANN und R. TOUSSAINT (15). Die Messwerte betragen nach 20 Minuten Reduktionszeit:

41,2	Abs. %	entsprechend	27.0	γ P
40,1	"	"	26.3	γ P
40,1	"	"	26.3	γ P
41,0	"	"	26.8	γ P
Mittelwert:				26.6 γ P

1 g Phosphormolybdänsäure Merck enthält 13.31 mg P

2.) Die Bestimmung des Gehalts an Molybdän

In je 20 ml der Ausgangslösung (= 0.2 g Phosphormolybdänsäure) ermittelt man den Molybdängehalt nach dem Verfahren von E. LASSNER und H. SCHLESINGER (10 a) komplexometrisch als Calciummolybdat. Da bei diesem Verfahren neben Calciummolybdat auch Calciumphosphat mitgefällt wird, muss - vor Berechnung des Molybdängehalts - die durch Phosphat verbrauchte Menge an Calcium durch eine entsprechende Korrektur der Verbrauchswerte der ÄDTA-^{x)}Masslösung in Abzug gebracht werden. Die erhaltenen Messwerte betragen:

Gesamtverbrauch an 0,1-m ÄDTA-Lösung
ml
10.8
10.9
11.7
12.4

Mittelwert: 11,6 ml ÄDTA-Lösung/0.2 g Phosphormolybdänsäure
oder 58,0 ml " " /1,0 g "

1 ml 0,1-m ÄDTA-Lösung entspricht 4.0080 mg Ca
1 ml " " " " 2.0693 mg P (für $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Der Verbrauch an ÄDTA-Lösung beträgt dann für die in 1 g Phosphormolybdänsäure enthaltene Menge P (s. o.):

$$\frac{13.31}{2.0693} = 6.4 \text{ ml 0,1-m ÄDTA-Lösung}$$

Bringt man diese Menge vom Gesamtverbrauch an ÄDTA-Lösung in Abzug, so erhält man die dem Molybdängehalt entsprechende Menge an 0,1-m ÄDTA-Lösung:

$$58.0 - 6.4 = 51.6 \text{ ml}$$

^{x)} ÄDTA = Äthylendiammintetraessigsäure

1 ml 0,1-m ÄDTA-Lösung entsprechen 9,595 mg Molybdän.

In 1 g Phosphormolybdänsäure Merck sind demnach enthalten;

$$51,6 \cdot 0,009595 = 0,4951 \text{ g}$$

1 g Phosphormolybdänsäure Merck enthält 0,4951 g Molybdän

Die Berechnung des Molverhältnisses P : Mo aus den gefundenen Werten ergibt das theoretisch geforderte Verhältnis 1 : 12. Durch diesen Befund wird die Brauchbarkeit der Untersuchungsmethode bewiesen.

β) Isolierung von Dodekamolybdänsäure und von Dodekamolybdato-arsensäure

Verwendete Lösungen: Ansatzreihen A 9 und C 7, S. 32.

Verfahrensweise: Wie bei der Isolierung der Dodekamolybdato-phosphorsäure beschrieben (S. 39).

Tabelle 4

Isolierung von Dodekamolybdänsäure und von
Dodekamolybdato-arsensäure durch Ausschüttelung
(Ansatzreihen A 9 und C 7, S. 32)

10-n H ₂ SO ₄	pH-Wert	Trockenrückstand des Ketonauszugs	
		Dodekamolybdänsäure	Dodekamolybdato-arsensäure
ml		g	g
3,0	5,1	0,0056	-
3,5	5,2	-	0,0078
8,0	1,0	1,8660	4,7292
50,0	0	1,0260	3,9261

In Analogie zu den Ergebnissen der Isolierung der Dodekamolybdato-phosphorsäure (S. 39) und in Übereinstimmung mit den spektralphotometrischen Befunden (z.B. Abb. 16, S. 21) ist die in schwach sauren Lösungen entstehende Menge an Dodekamolybdänsäure bzw. Dodekamolybdato-arsensäure gering; sie steigt mit zunehmender Acidität stark an, erreicht bei etwa pH = 1 ihr Maximum und nimmt in noch stärker sauren Lösungen wieder ab (vgl. auch S. 39).

2. Die Reduktion der Iso- und Heteropolysäuren

a) Prüfung der Reduzierbarkeit

Verwendete Lösungen: Alle Ansatzreihen der Tabelle 1, S. 32.

Verfahrensweise: Jedem einzelnen Ansatz werden 14 ml entnommen und in KPG-Reagensgläser überführt. Man temperiert die entnommenen Teilproben im Warmwasser-Thermostaten 10 Minuten bei 37°, versetzt sodann mit 1 ml Reduktionsmittel I, belässt im Thermostaten und stellt x-Minuten nach der Reduktionsmittelzugabe (x = 10, 20, 30, 45 und 60) durch Messung im Kolorimeter (Ausschlagmethode) die Farbtiefe fest. Die erhaltenen Messwerte werden - innerhalb jeder Ansatzreihe getrennt für jede Reduktionszeit - in Beziehung zum pH-Wert (oder zum Säuregehalt) derjenigen Lösungen gesetzt, aus denen sie erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3, S. 5 bzw. 5, S. 7 bzw. 7, S. 12 bzw. 14, S. 19 bzw. 17, S. 22 bzw. 18 und 19, S. 23 veranschaulicht.

b) Untersuchung des Reduktionsverlaufs

Verwendete Lösungen: Ansatzreihen A 9, B 8 und C 7, S. 32.

Verfahrensweise: Jeden Ansatz der drei Reihen ergänzt man mit 25 ml Reduktionsmittel II auf 100 ml Gesamtvolumen. Man entnimmt zur Prüfung des Reduktionsverlaufs jedem Ansatz x Minuten nach der Reduktionsmittelzugabe je 1 ml (x = 5, 10, 20, 30, 60 Minuten; 1, 2, 6, 24 Stunden; 2, 3, 6 Tagen; 2, 4 Wochen), verdünnt mit Wasser auf 250 ml und misst die Farbtiefe im Kolorimeter (Ausschlagmethode). Die Zunahme der Farbtiefe jedes Ansatzes wird zur Reduktionszeit in Beziehung gesetzt. Man erhält Kurvenzüge entsprechend der Abbildung 20, S. 24.

c) Untersuchung der Reduktionsprodukte

Verwendete Lösungen: wie unter b)

Verfahrensweise: spektralphotometrisch

Wie die Prüfung des Reduktionsverlaufs (Abb. 20, S. 24) bereits ergeben hat, wird die Dodekamolybdatophosphorsäure in zwei Stufen reduziert: nach kurzen Reduktionszeiten (Abb. 32, Kurve I) liegt Phosphormolybdänblau I, nach langen Reduktionszeiten (Abb. 32, II-IV) Phosphormolybdänblau II vor. Die Reduktion der Dodekamolybdatarsensäure führt nur zu einem^{x)}, dem Phosphormolybdänblau II entsprechenden, Reduktionsprodukt. Die Absorptionsspektren des Phosphormolybdänblau II und des Arsenmolybdänblaus zeigen weitgehende Übereinstimmung.

x) Auch nach sehr kurzen Reduktionszeiten (Abb. 33, I) weist das Absorptionsspektrum des Reduktionsproduktes der Dodekamolybdatarsensäure schon das typische Maximum bei 850 mμ auf, das dem Phosphormolybdänblau I fehlt.

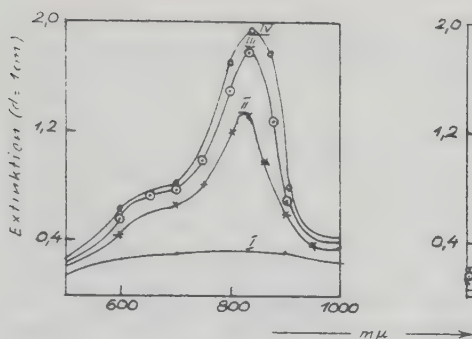


Abbildung 32

Absorptionsspektren einer reduzierten Lösung von Dodekamolybdate-phosphorsäure vom pH-Wert 0.8 nach verschiedenen Reduktionszeiten.

I = 35 Minuten

II = 1 Tag

III = 2 Tage

IV = 6 Tage

(Ansatzreihe B 8, S.32)

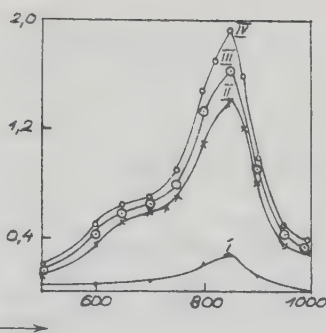


Abbildung 33

Absorptionsspektren einer reduzierten Lösung von Dodekamolybdate-arsensäure vom pH-Wert 0.8 nach verschiedenen Reduktionszeiten.

I = 5 Minuten

II = 35 Minuten

III = 60 Minuten

IV = 1 Tag und 6 Tage

(Ansatzreihe C 7, S. 32)

Die Veränderung der Acidität in Lösungen von Heteropolysäuren hat auf die Entstehung der Reduktionsprodukte einen ähnlichen Einfluss wie die Veränderung der Reduktionszeit bei einer Acidität: ausserhalb des Bereichs der optimalen Bildung (pH-Bereich um 1) der Heteropolysäuren wird die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigendem bzw. fallendem pH immer mehr verlangsamt, so dass z. B. im pH-Bereich zwischen pH = 4 bis pH = 5 die Weiterreduktion der Dodekamolybdate-phosphorsäure von der Stufe des Phosphormolybdänblau I zur Stufe des Phosphormolybdänblau II nicht schon nach 60 Minuten einsetzt wie bei Lösungen vom optimalen pH-Wert, sondern erst nach Tagen, so dass auch die stufenweise Reduktion nicht mehr so klar zu erkennen ist.

Ausserdem sind die bei veränderten Aciditäten entstehenden Mengen an Reduktionsprodukten geringer, weil ja in den Lösungen auch kleinere Mengen (vgl. Tabelle 2, S. 39 und Tabelle 4, S. 43) an Heteropolysäuren enthalten sind. Entscheidend ist aber, dass bei allen Aciditäten von pH = 5 bis unter pH = 0 nach langen Reduktionszeiten Reduktionsprodukte erhalten werden, deren Absorptionsspektren in ihrem typischen Verlauf übereinstimmen (Abbildungen 34 und 35):

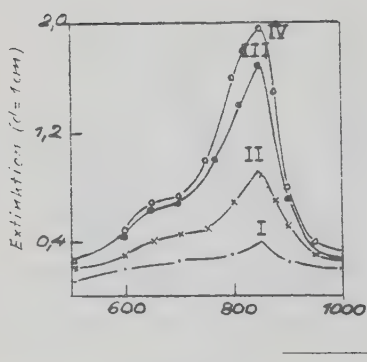


Abbildung 34

Absorptionsspektren reduzierter
Lösungen von Dodekamolybdato-
phosphorsäure nach 6tägiger
Reduktion bei verschiedenen
pH-Werten

I = pH 5,1

II = pH 3,0

III = pH 1,0

IV = pH < 0 (50 ml 10-n H_2SO_4)

(Ansatzreihe B 8, S. 32)

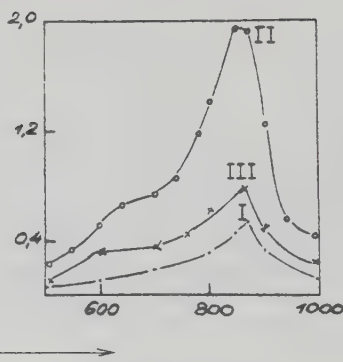


Abbildung 35

Absorptionsspektren reduzierter
Lösungen von Dodekamolybdato-
arsensäure von verschiedenem
pH-Wert nach 6tägiger Reduktion

I = pH 5,0

II = pH 1,0

III = pH < 0 (50 ml 10-n H_2SO_4)

(Ansatzreihe C 7, S. 32)

Die Einheitlichkeit der Absorptionsspektren des Phosphormolybdänblau I und des Arsenmolybdänblaus trägt zur Identifizierung der zu Grunde liegenden Heteropolysäuren bei; die analoge Struktur der Heteropolysäuren führt zu analogen Reduktionsprodukten. Dieser Befund unterstützt die spektralphotometrisch erhaltenen Ergebnisse und die Ergebnisse der Isolierungen mit Äthylmethylketon.

Zusammenfassung

Der Mechanismus der Bildung und der Reduktion von Iso- und Heteropolysäuren des Molybdäns lässt sich auf Grund unserer Untersuchung folgenderweise verstehen:

Unter der Mitwirkung von Wasserstoff-Ionen aggregatisieren monomere Molybdat-Anionen zunächst zur Hexamolybdänsäure. Dieser Befund stimmt mit den Anschauungen von G. JANDER und Mitarbeitern (7, 8, 9) überein. Ist die Hexamolybdänsäurebildung beendet, so schliesst sich daran unmittelbar die Entstehung der Dodekamolybdänsäure an. Ihre Existenz in wässrigen Lösungen - die nach H. J. EMELEÜS und J. S. ANDERSON (5) strittig ist - können wir nunmehr sichern. Es entstehen zwar zunächst nur geringe, aber doch deutlich nachweisbare Mengen; nach genügender Erhöhung des Säuregehalts der Lösungen wird sehr bald das Bildungsmaximum der zwölf-fach aggregierten Polysäure erreicht. G. JANDER und Mitarbeiter (9) haben im Gegensatz dazu angenommen, dass der Dodekamolybdänsäure ein erheblich schmalerer Existenzbereich zukomme und dass in schwach sauren Lösungen nur Hexamolybdänsäure vorläge. Nach ihren Angaben soll im stark sauren Bereich - nach Unterschreitung von $\text{pH} = 0,75$ - eine völlige Desaggregatisierung der Dodekamolybdänsäure erfolgen, begleitet von Ausfällungen von Molybdänoxidhydraten und der Bildung von Molybdänylkationen.

Nach unseren Ergebnissen muss aber der Existenzbereich der Dodekamolybdänsäure auch nach der stark sauren Seite hin erheblich breiter angenommen werden als es die Autoren angeben.

In Anwesenheit von Heteropolysäurebildnern - z. B. der Phosphorsäure - verläuft die Bildung der Hexamolybdänsäure ganz analog; die Anwesenheit von Heteropolysäurebildnern hat zunächst keinen Einfluss; ist aber die Hexamolybdänsäurebildung abgeschlossen, so begünstigen sie die Entstehung von höher aggregierten Molybdänsäuren so stark, dass schon im schwach sauren Bereich - z. B. in Anwesenheit von Phosphorsäure - beträchtliche Mengen an Dodekamolybdatophosphorsäure gebildet werden. Dies zeigen vor allem die Ergebnisse der sehr empfindlichen Reduzierbarkeitsprüfungen, die erkennen lassen,

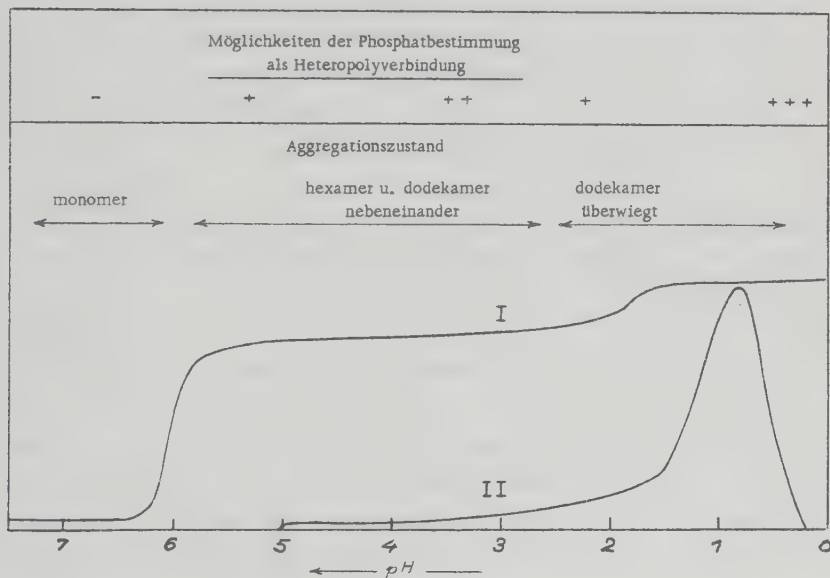
dass unmittelbar an den Abschluss der Hexamolybdänsäurebildung die Entstehung der Dodekamolybdato-phosphorsäure anschliesst, und dass schon im schwach sauren Bereich ihre Hauptmenge gebildet wird. Das Bildungsmaximum deckt sich mit dem Maximum der Isopolysäurebildung.

Im Falle der Dodekamolybdato-phosphorsäure hat die Bildungszeit nur in dem schmalen pH-Bereich nachweisbare Wirkung, in dem das Maximum der Dodekasäurebildung liegt. Den grössten Einfluss auf die in den Lösungen vorliegenden Mengen an Dodekamolybdato-phosphorsäure hat die Acidität.

Arsenat verhält sich ähnlich wie Phosphat. Jedoch fällt schon beim Ansäuern arsenathaltiger Molybdatlösungen auf, dass die erhaltenen Gelbfärbungen auch nicht annähernd so intensiv sind als die durch entsprechende Mengen Phosphat erhaltenen und dass zudem die Stärke der Gelbfärbungen ganz wesentlich von der Reaktionszeit abhängig ist. Diese Beobachtung wird exakter nachgewiesen durch die spektralphotometrischen Messungen, die erkennen lassen, dass im schwach sauren Bereich nur sehr geringe Mengen an Dodekamolybdato-arsensäure gebildet werden und dass ihre Entstehung im Bereich um $\text{pH} = 1$ noch stärker von der Reaktionszeit abhängig ist als dies bei der Dodekamolybdato-phosphorsäure der Fall ist.

Die Reduktion fertig gebildeter Dodekamolybdato-arsensäure verläuft dagegen erheblich rascher als die Reduktion der Dodekamolybdänsäure und die der Dodekamolybdato-phosphorsäure. Sie geht so schnell vor sich, dass keine Differenzierung des Reduktionsvorganges in zwei Stufen festgestellt werden kann, wie sie bei der Dodekamolybdato-phosphorsäure in den Reduktionsstufen des Phosphormolybdänblau I und des Phosphormolybdänblau II aufgefunden wurden (1). Die Reduktion der Dodekamolybdato-arsensäure führt sofort zu einer dem Phosphormolybdänblau II entsprechenden Reduktionsstufe. Wenn daher die Arbeitsanweisungen der Literatur für quantitative Bestimmungen der Arsensäure ein Erhitzen der Lösungen fordern, so wird durch die Erfüllung der Forderung lediglich eine raschere Bildung der an sich leicht reduzierbaren Dodekamolybdato-arsensäure erreicht.

Die Aggregatisierungs- und Reduktionsvorgänge in Molybdatlösungen sind in ihrer Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösungen in nachstehendem Übersichtsbild veranschaulicht:



I : Zunahme der Molekülgrößen mit fallenden pH-Werten

II: Menge an Molybdänblau

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure bzw. Arsensäure erhält man analoge Befunde.

Literaturverzeichnis

- 1) BAMANN, E., K. SCHRIEVER, A. FREYTAG und R. TOUSSAINT:
Liebigs Ann. Chem. 605, 65 (1957)
- 2) BOLTZ, D. F. und M. G. MELLON:
Analytical Chem. 19, 873 (1947)
- 3) CANNON, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 252 (1959)
- 4) DRECHSEL, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1452 (1887)
- 5) EMELEUS, H. J. und J. S. ANDERSON: Ergebnisse und Probleme der
modernen anorganischen Chemie, 2. Auflage, 1954, Springer-Verlag,
Berling-Göttingen-Heidelberg, Seite 200 ff.
- 6) JAHR, K. F.: Naturwissenschaften 29, 505-514 und 528-533 (1941);
Sammelreferat
- 7) JANDER, G.: Z. physik. Chem., Abt. A 187, 149 (1940); Sammelreferat
- 8) JANDER, G. und Th. ADEN: Z. physik. Chem., Abt. A 144, 197 (1929)
- 9) JANDER, G. und K. F. JAHR: Kolloid-Beih. 41, 1 bzw. 297 (1934);
Sammelreferat
- 10) KLEMENT, R.: Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band V a β :
Elemente der 5. Hauptgruppe, Phosphor; Berlin 1953
- 10a) LASSNER, E. und H. SCHLESINGER: Z. analyt. Chem. 158, 195 (1957)
- 11) RICHARDSON, E.: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 267 (1959)
- 12) RIPAN, R., A. DUCA, R. PALADI, D. STANESCU und A. MAGER:
Bull. Soc. chim. France 25, 1507 und 1514 (1958);
Naturwissenschaften 44, 421 (1957)
- 13) RIPAN, R. und S. SZEKELY: Studii si Cercetari de Chimie (Cluj) 8,
Nr. 3-4, 187 (1957)
- 14) SCHRIEVER, K.: Habilitationsschrift (1958), Univ. München
- 15) SCHRIEVER, K., E. BAMANN und R. TOUSSAINT:
Dtsch. Apotheker-Ztg. 97, 889 (1957)
- 16) SOUCHAY, P.: Bull. Soc. chim. France 14, 914 (1947)
- 17) TOUSSAINT, R.: Dissertation 1958, Univ. München
- 18) WAHLER, B. E. und A. WOLLENBERGER: Biochem. Ztsch. 329, 508
(1958).

Lebenslauf

Am 5. Februar 1932 wurde ich in Pewsum/Ostfriesland als Sohn des Apothekers Helmut Leetsch und seiner Ehefrau Ina, geb. Ippen geboren. Nach Besuch der Volksschulen in Pewsum, Wolmirstedt und Salzwedel und der Oberschulen in Salzwedel, Emden und Norden erhielt ich im März 1951 am Ulrichsgymnasium in Norden das Reifezeugnis.

Meine berufliche Ausbildung begann ich im April 1951 als Praktikant in der Apotheke in Hage/Ostfriesland. Nach dem pharmazeutischen Vorexamen folgten ab Sommersemester 1953 das Studium der Pharmazie an der Universität in München und 1957 das pharmazeutische Staatsexamen.

Seit März 1958 befasste ich mich mit der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Karl Schriever am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München.

